
Elektrochemische Zeitschrift
Albert Neuburger

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

VII. Jahrgang.

1900/1901.

Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.

Sachregister.*)

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.

Autorenregister.



Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

Fischers technol. Verlag M. KRAYN, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. **Heft 1.** **1. April 1900.**

ELEKTROGRAVÜRE.

Von *Josef Rieder* (Leipzig).

Einem vielfach geäusserten Wunsche entsprechend, werde ich mich in Nachstehendem bemühen, eine möglichst eingehende Darlegung des Wesens meiner Erfindung »Elektrogravüre« und der bisher mit diesem Verfahren gemachten Erfahrungen zu geben.

Wie schon der Name andeutet, ist Elektrogravüre ein Verfahren, das mit Hilfe der elektrischen Energie die Arbeit des Gravierens besorgt, und zwar nicht des Gravierens im allgemeinen Sinne, sondern unter ganz bestimmten Verhältnissen. Will ich allgemeinverständlich sein, so ist es deshalb erforderlich, nicht nur das Verfahren in seiner Theorie darzulegen, sondern auch diejenigen Verhältnisse des soweitverzweigten und gerade deshalb dem Nichtfachmann wenig geläufigen Graviergewerbes mit in Betracht zu ziehen, die überhaupt mit dem Elektrogravüre-Verfahren in Zusammenhang stehen, — soweit sie mir selbst zur Kenntnis gelangt sind. Letztere Einschränkung ist umsomehr berechtigt, als es auch heute noch das Graviergewerbe, wie alle mit der menschlichen Kunstfertigkeit im Zusammenhang stehenden Erwerbsthätigkeiten, liebt, sich mit dem Nimbus des Geheimnisvollen zu umgeben.

Der Sinn des Gravierens ist wohl jedermann geläufig, wenn auch die Auffassung über das Wesen und die Bedeutung der Gravierkunst von den einzelnen Personen sehr verschieden beurteilt werden dürfte. Wer nur einmal in seinem Leben in zwei Fingerringe von Gold zwei Namen und einen gewissen Datum von der Hand eines Graveurs verewigen liess, wird naturgemäss die Sache mit anderen Augen ansehen, als der Fabrikant, der jährlich Tausende für Gravierarbeiten auszugeben gezwungen ist. Ist es mir doch schon vorgekommen, dass mir jemand vertraulich auf die Schulter klopfte und meinte: Mein Lieber, Ihre Sache ist nicht neu — ich habe sie schon in der und der Ausstellung gesehen und mir selbst etwas gravieren lassen.

Der gute Mann hatte jenen Apparat gesehen, der, aus einem mit kleinem Elektromotor betriebenen Fraiser bestehend, von der Hand geführt, allerlei Verzierungen und Namen mit ziemlicher Geschwindigkeit in Metallgegenstände graviert.

Die Kunst des Gravierens ist wohl so alt wie die Kulturanfänge des Menschengeschlechts selbst, und unsere biederen Vorfahren der Steinzeit haben schon mit sehr

berechtigtem Stolze ihre mehr als primitiven Haushaltungsgegenstände mit noch primitiveren Instrumenten durch Gravierungen verziert. Die Auswahl im Material, das zur Ausübung dieser Kunst zur Verfügung stand, war aber auch noch sehr klein — harte Steinspitzen waren das einzige Werkzeug, und aus Stein, Holz und Bein bestanden die einzelnen zu gravierenden Gegenstände. Erst nachdem der Mensch beginnt, die Metalle darzustellen und zu benützen, wachsen die Anforderungen, die in dieser Hinsicht an seine Kunstfertigkeit gestellt werden, und mit der Bearbeitung des Eisens resp. Stahles ist ihm auch das Hilfsmittel an die Hand gegeben, diesen Anforderungen entsprechend Genüge leisten zu können. Ich meine hier natürlich nur diese Kunstfertigkeit in technischer Hinsicht, wohl zu unterscheiden von der Entwickelung des Geschmackes in der künstlerischen Darstellungsweise selbst.

Mit der grösseren Entwickelung der Gravierkunst tritt dieselbe als Liebhaberei oder freie Kunst zurück, und es bilden sich Gewerbe heraus, die sich ihrerseits wieder in einzelne Zweige teilen. Diese Teilung erfolgt in erster Linie nach dem zu bearbeitenden Material und der zur Bearbeitung desselben sich verschieden gestaltenden Techniken. Auch in der Bezeichnung des Gewerbes treten Verschiebungen ein, und der Gestein bearbeitende Künstler nennt sich gemeinhin Bildhauer und überlässt es dem Edelsteinfigürlichbearbeitenden Kleinkünstler, sich Steingraveur zu nennen; der Künstler in Holz wird zum Holzbildhauer, und nur derjenige, der sich ausschliesslich mit der Bearbeitung von Metallen befasst, bleibt gemeinhin Graveur, auch dann, wenn er nur sehr wenig mit dem Stichel im Sinne des Gravierens arbeitet, sondern seine Arbeit grösstenteils mit dem Meissel erfolgt.

Gegenüber dem Metall treten alle anderen Materialien, auf denen graviert wird, in der Bedeutung vollkommen zurück, und da für die Anwendung des Elektrogravüre-Verfahrens diese Art des Gravierens ausschliesslich in Frage kommt, werden wir uns auch nur hiermit nocb zu befassen haben.

Auch die Metallgravierung teilt sich wieder in mehrere Gruppen. Die älteste Anwendung derselben befasste sich offenbar damit, Gebrauchsgegenstände aus Metall zu verzieren und denselben damit eine gefällige Form zu geben. Diese Art der Anwendung der Gravierkunst, die Originale schafft, ist für die frühere Zeit von ausschlaggebender Bedeutung gewesen. Heute tritt sie fast vollkommen zurück gegenüber anderen Anwendungen, und wenn es auch praktisch nicht ausgeschlossen erscheint, dass die Elektrogravüre sich mit der Ausführung von Gravierungen dieser Kategorie zu befassen haben wird, so können wir doch diesen Teil zunächst vollkommen vernachlässigen.

Eine zweite Gruppe befasst sich damit, gegossene Gegenstände, die durch den Guss bereits eine Reliefierung erhalten haben, einer Verfeinerung zu unterwerfen, und man nennt diese Art des Nachgravierens allgemein Cisilieren und den ausführenden Künstler Cisileur. Auch diese Abart der Gravierung ist schon alt, doch hat sie im Gegensatz zu der eben besprochenen Abteilung an Bedeutung gewonnen. Hier liegt die Anwendungsmöglichkeit des neuen Verfahrens ebenfalls vor, ohne jedoch voraussicbtlich besonders grosse Bedeutung zu erlangen.

Die dritte Gruppe befasst sich mit der Herstellung von Druckplatten für das graphische Gewerbe und zwar in der Form von Kupfer- und Stahlstich. Dieser Zweig hat durch moderne Verfahren zur Herstellung von Clichés und dergleichen ebenfalls sehr an Wichtigkeit verloren und kommt für die Elektrogravüre auch technisch nicht in Frage.

Wir kommen nun zu jenem Teile der Gravierkunst, der heute von ausschlaggebender Bedeutung des Graviergewerbes geworden ist, und der ausserdem fast ausschliesslich für die Anwendung des Verfahrens Elektrogravüre in Betracht kommt. Wir meinen jene Gravierarbeiten, die nicht als solche Verwendung finden, die aber als Werkzeuge dienen müssen, um damit dritte Gegenstände aus verschiedenartigem Material durch Pressung zu erzeugen oder bereits teilweise fertigen Gegenständen Verzierungen zu geben.

Die erste Anwendung solcher gravierter Werkzeuge begann wohl mit der Herstellung der Münze, welcher später die Gelegenheitsmünze oder Medaille gefolgt sein mag. Erst nachdem die Maschine ihre Herrscbaft antritt, die Handprägepresse sich vervollkommnet und dazu als mächtiger Partner das mit motorischer Kraft betriebene Prägewerk seine Thätigkeit beginnt, nimmt die Herstellung von Gegenständen durch Pressung grosse Dimensionen an, und während dem Graveurgewerbe durch die mechanische Herstellung kunstgewerblicher Gegenstände eine mächtige Konkurrenz geschaffen wird, entschädigte es der neue Bedarfsartikel, der Prägestempel, die Prägeplatte, die Stanze, und wie diese Werkzeuge sonst alle heissen mögen, im reichlichsten Masse.

Das Graviergewerbe ist im grossen Ganzen ein Gewerbe der reinen Handarbeit geblieben, wenn ihm auch einzelne Maschinen, die indessen nur für Spezialzwecke anwendbar sind, kleine Hilfsmittel an die Hand gegeben haben.

Nun muss aber gerade die tüchtige Handarbeit teuer bezahlt werden, und die Kosten dieser Gravierungen sind in vielen Fällen ein Hindernis für die Ausbreitung der Präge-Industrie. Kein Wunder, wenn der bisher unerfüllte Wunsch in den interessierten Kreisen schon bei Beginn dieser Entwickelung laut wurde, es möchte ein geeignetes Hilfsmittel gefunden werden, das die Handarbeit, wenn auch nur teilweise, zu ersetzen im stande wäre.

Es ist auch ganz natürlich, dass man diese Hoffnungen auf die Elektrotechnik konzentrierte, die ja als »Mädchen für Alles« betrachtet zu werden bereits gewöhnt ist und dies sogar zu einer Zeit schon, als sie selbst noch in den Kinderschuhen steckte. Als im Jahre 1838 Jakobi mit seinen galvanoplastischen Kopien hervortrat, erhielt diese Hoffnung neue Nahrung, die durch die Umstande wohl auch berechtigt erschien. Leider ist aber diese Erwartung bis heute nicht durch Thatsachen belegt worden, und es sprechen verschiedene Gründe dagegen, dass sie in der Zukunft in dem Masse erfüllt werde, wie es die beteiligten Kreise wünschen. Wenn wir die Möglichkeit eines Erfolges der Galvanoplastik auf diesem Gebiete vor Augen führen wollen, so ist zu unterscheiden zwischen dem jetzigen Stande dieser Technik und ihrer Entwickelungsfähigkeit in der Zukunft.

Heute ist es auf rationelle Weise nur möglich, Kupfer galvanoplastisch niederzuschlagen, und alle Versuche, die Galvanoplastik auf andere Metalle auszudehnen, sind für die Praxis gescheitert, wenn sich auch für manche Metalle die Ausführbarkeit erwiesen hat. Nun ist aber die Anwendungsmöglichkeit von Kupferplatten zu Prägezwecken infolge deren geringer Härte eine sehr beschränkte, und in dieser bescheidenen Weise sind solche Pressplatten auch nur zur Anwendung gekommen. Soweit ich Einblick in den betreffenden Industriezweig gewinnen konnte, werden galv. Kupferprägeplatten beinahe ausschliesslich zur Lederimitation verwendet. Die Galvanos werden nach naturgenarbtem Leder niedergeschlagen und schwache, mit Pappe hinterlegte Leder mit den so erhaltenen Platten gepresst, um ihnen den Anschein eines besseren Leders, z. B. Krokodilleders, zu geben. Es scheint aber, dass man hier nur zu diesem Aushilfsmittel gegriffen hat, weil man schlechterdings keine andere Möglichkeit hatte, Platten herzustellen, welche die Originalnarbung genau wiedergeben, denn ein verwandter Industriezweig benutzt noch immer in Stahl gearbeitete Platten: ich meine die Pressung von Papier mit verschiedenen Phantasie-Narben, wie solche zu Bucheinbänden und dergleichen verwendet werden.

Sollte die Galvanoplastik nur einigermassen Eingang in die Präge-Industrie finden, so konnte es nur die Galvanoplastik in Eisen sein. Gerade Eisenniederschläge aber bieten enorme Schwierigkeiten. Es ist zwar bereits Ende der 60er Jahre Klein in St. Petersburg gelungen, brauchbare Eisengalvanos zu erzeugen, aber die Herstellung solcher Niederschläge ist so schwierig und zeitraubend, dass die Anwendung solcher Platten selbst in dem graphischen Gewerbe nur wenig Eingang finden konnte, trotzdem bei diesem Gewerbe die Anforderungen in Bezug auf Widerstand gegen Druck noch bescheiden sind. Das galvanisch niedergeschlagene Eisen ist hart, aber sehr spröde. Der Härte fehlt jene Zähigkeit, die den Stahl zu einem so wertvollen Material macht. Wir wissen nun, dass gerade dem galvanisch niedergeschlagenen Eisen jene Beimischung fehlt, die das Eisen als Stahl charakterisiert, der in einem bestimmten Verhältnisse beigemischte Kohlenstoff. Wir wissen ferner, dass die Qualität des Stahles sehr viel von der Art seiner Erzeugung abhängig ist.

Dagegen ist es heute ziemlich sicher dass die Härte des galvanischen Eisenniederschlages einem Gehalt an Wasserstoff zu verdanken ist, der beim Entstehen des Niederschlages festgehalten wird. Diese Wasserstoffokklusion ist es auch, welche die Herstellung solcher Galvanos so schwierig macht. Nun ist es allerdings sehr wahrscheinlich, dass es noch gelingen wird, dieser Wasserstoffokklusion so entgegenzuarbeiten, dass Eisenniederschläge mit derselben Leichtigkeit hergestellt werden können, wie heute der Kupferniederschlag, und es wäre damit alsdann folgendes erreicht: Wir könnten Prägeplatten herstellen von einer durch den Wasserstoff bedingten, also von einer bestimmten, nicht zu verändernden Härte, behaftet mit einer von der krystallinischen Beschaffenheit abhängigen Sprödigkeit. In der Stärke der Platten würde ausserdem ein bestimmtes Mass nicht überschritten werden können, selbst dann, wenn in technischer Hinsicht eine solche Grenze nicht gegeben wäre, so doch aus rein praktischen Gründen,

da die Herstellung von Platten von 35—60 mm Stärke voraussichtlich Monate dauern könnte.

Damit ist auch die Grenze gegeben, bis zu welcher die Anwendung galvanischer Eisenniederschlage zu Prägezwecken gedeihen kann, falls die Herstellung solcher die denkbar höchste Stufe der Vollkommenheit erreicht.

Es scheiden ohne weiteres alle Prägeplatten aus, für die sehr starke und härtbare Platten Bedingung sind und bei denen ausser grosser Harte auch eine gewisse Zähigkeit infolge des hohen Druckes unbedingt erforderlich wird. Damit scheiden ausser verschiedenen anderen Materialien auch alle Metalle von vornherein aus, und es bleiben nur hauptsächlich Papier und Leder als diejenigen Materialien, zu deren Prägung event. derartige galvanische Platten in Anwendung kommen könnten, wenn mit denselben nicht gleichzeitig geschnitten werden soll.

Nun haben aber gerade Platten für diese Zwecke eine solche Feinheit der Reliefierung, dass hierfur das Original grösstenteils nur in Metall hergestellt werden kann und, da eine Nacharbeit in dem spröden Niederschlag nicht gut möglich erscheint, in vollendeter Ausführung erfolgen muss. Nachdem nun aber für solche Prägungen Messing bereits genügt, so kommt für die Rentabilität der Herstellung solcher Galvanos nur die Differenz zwischen der Arbeit in Messing und einem leichter zu bearbeitenden Metall in Frage. Ob in diesen Fällen aber Modell und Galvano zusammen um so viel billiger werden, dass die Konsumenten für ihre massive Platte ein Surrogat benützen, ist sehr fraglich. Ein Surrogat aber bleibt das Galvano immer gegenüber der massiven Stahlplatte. Günstiger liegt natürlich der Fall, wenn die betreffende Platte in mehreren gleichen Exemplaren gebraucht wird. Es soll in keiner Weise bezweifelt werden, dass die Herstellung starker Eisenniederschläge ein erstrebenswertes Ziel ist und eines bedeutenden Erfolges sicher sein kann, nur dass mit dem Erreichen dieses Zieles kein Umschwung im Graviergewerbe eintreten wird, erscheint entschieden als sicher.

Verliert nun die Möglichkeit, dass durch den galvanischen Niederschlag die Wünsche der Prägetechnik in erheblicher Weise erfüllt werden können, an Halt, so lag noch eine Möglichkeit vor, die Herstellung von Prägeplatten auf elektrolytischem Wege zu erreichen, und zwar durch galvanisches Aetzen. Bei Aetzungen auf Metallen, gleichviel, ob nur auf rein chemischem oder aber auf elektrolytischem Wege geätzt wird, wurde bisher derart verfahren, dass diejenigen Stellen, die nicht zur Aetzung kommen sollen, mit einem geeigneten Ueberzug gegen die Einwirkung des Aetzmittels geschützt wurden. Diese Art der Aetzung kann jedoch nur Erzeugnisse von ganz bestimmter Eigenschaft liefern, und nur in ganz seltenen Fällen wurde es möglich, hiermit für die Prägeindustrie geeignete Werkzeuge zu schaffen. Stellen wir uns in Figur 1 eine Eisenplatte, im Schnitte gesehen, vor, und denken wir uns an derselben die Flächen a—b und c d gedeckt, so werden wir die schraffierte dargestellte Aetzung b c der Form nach erhalten. Wir können nun auch nachträglich z. B. die Flächen b e f und c h g decken und erhalten dann eine zweite Aetzung f—g, also zusammen die Form b e f g h c. Dieses

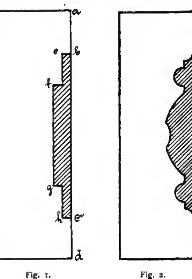


Fig. 1. Fig. 2.

mehrmalige Abdecken wird in der Praxis vielfach angewendet und zwar bei Herstellung von geätzten Clichees aller Art. Betrachten wir uns jetzt Fig. 2, in welcher durch Schraffierung eine Aetzung in bestimmter Form vorgeschrieben ist, und stellen uns die Frage, ob wir wohl diese Form mit dem System der mehrmaligen Abdeckung durch Aetzung zu erhalten vermögen. Die Antwort wird verschieden ausfallen können, je nach dem Standpunkt, den man zu dieser Frage einnimmt. In irgend einer Vorteil für die Industrie versprechenden Weise ist dieses Verfahren für derartige Reliefätzungen

bisher nicht ausgeführt worden und auch nicht ausführbar. Möglich dagegen erscheint es, durch Abdeckung in sehr kurzen Zwischenpausen die gewünschte Form annähernd zu erreichen. Die Rundungen werden aber stufenweise verlaufen und müssten nachher nachgraviert werden. Bedingung bei der Ausführung eines solchen Verfahrens wäre jedoch, dass der Ausführende nicht nur die zu ätzende Form künstlerisch vollauf beherrscht, er müsste auch ein Künstler im Abdecken sein, wahre Lammesgeduld haben und nicht eigensinnigerweise das zu ätzende Objekt eher fertig bringen wollen, als es ein Stahlgraveur nach seiner Technik zu machen imstande wäre. Wollte er aber vollendete runde Formen ätzen, so brächte er dies auch mit den gesagten Eigenschaften nicht fertig. Trotzdem haben, soweit mir das betreffende Material zugänglich war, alle meine Vorlaufer, die gleich mir die Aetzung zur Herstellung von Stahlprägestempeln benutzen wollten, diesen Weg eingeschlagen, ohne indessen einen Erfolg zu erzielen. —

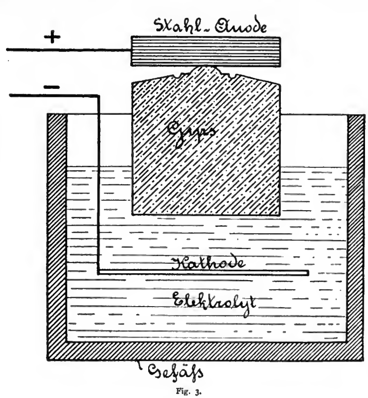


Fig. 3.

Der freundliche Leser hat nunmehr eine gewisse Berechtigung erlangt, zu hoffen, dass ich endlich auf das Verfahren Elektrogravüre zu sprechen komme, und ich werde diese Hoffnung nicht länger täuschen. Die Einleitung war aber durchaus nötig, sollen meine Ausführungen auch demjenigen verständlich werden, dem nicht gleichzeitig die beiden hier in Betracht kommenden Faktoren — Galvanotechnik einesteils und Gravierkunst bezw. Präge-Industrie anderenteils — annähernd geläufig sind.

Bei meinem Verfahren habe ich eine Abdeckung der zu ätzenden Metallplatte vollkommen umgangen und dafür das Verfahren nach dem Grundsatze ausgebildet, dass es für den zu erreichenden Effekt vollkommen gleichgiltig ist, ob ich die nicht zur Aetzung kommenden Stellen abdecke, oder ob ich bei nicht abgedeckter Platte überhaupt nur

die zur Aetzung kommenden Stellen mit dem Aetzmittel in Berührung bringe. Dies erreichte ich dadurch, dass ich durch Vermittelung eines porösen Körpers eine Flüssigkeitsoberfläche schuf, die der Form nach im umgekehrten Sinne genau dem zu ätzenden Relief gleich war. Umstehende Zeichnung Fig. 3 wird dieses Prinzip deutlich erklären. Wir sehen ein beliebig gestaltetes Gefäss mit Chlorammonium-Lösung als Elektrolyt gefüllt, in welches ein Gipsblock mit dem Abguss des zu ätzenden Reliefs taucht. Unter diesem Gipsblock in die Flüssigkeit tauchend, denken wir uns eine Drahtspirale als Kathode. Auf der Reliefseite des Gipsblockes kommt die zu ätzende Stahlplatte zu liegen, und zwar wird diese mit dem positiven Strome verbunden. Sie ist also Anode. Sehen wir uns diese Anordnung genau an, so finden wir, dass, nachdem ja die Poren des Gipses den Elektrolyt angesaugt haben, der Stahloberfläche wirklich eine reliefierte Flüssigkeitsoberfläche entgegensteht. Wir sehen aber andererseits auch, dass die Gipsoberfläche als ein starrer Körper verhindert, dass durch den Druck der Stahlplatte eine Veränderung der Flüssigkeitsoberfläche eintreten kann, und es werden deshalb Flüssigkeit und Stahloberfläche nur an den höchsten Stellen des Reliefs mit einander in Berührung kommen können.

Lassen wir nun den Strom in der so geschaffenen Vorrichtung zirkulieren, so tritt der bekannte Vorgang ein, dass an der Stahlplatte als Anode Chlor frei wird. Dieses verbindet sich mit dem Eisen und geht als Chlorverbindung in Lösung. Es wird also an den betroffenen Stellen der Stahlplatte Eisen gelöst und damit die Platte selbst ihres Stützpunktes beraubt. Sie muss notwendigerweise entsprechend der fortschreitenden Aetzung nachsinken, und es kommen infolgedessen allmählich immer mehr Punkte der vorher ebenen Platte mit der unebenen Oberfläche in Kontakt. Der Prozess ist beendigt, sobald alle Punkte der Plattenoberfläche mit dem Modelle in Berührung gekommen sind.

Die Sache sieht durchaus nicht kompliziert aus, und der geehrte Leser wird wohl kaum glaublich finden, dass 3 Jahre ununterbrochener Arbeit nötig waren, ehe das Verfahren soweit durchgebildet war, dass es in die Praxis eintreten konnte. Auch ich hatte mir bei Beginn der Versuche die sich in den Weg stellenden Schwierigkeiten nicht annähernd so gross vorgestellt, als sie es in Wirklichkeit waren.

Den Gedanken, auf die beschriebene Weise Reliefätzungen zu erzielen, fasste ich schon im Jahre 1892; doch blieb es damals bei der blossen Idee. Anfangs des Jahres 1897 griff ich den Gedanken von neuem auf und brachte ihn diesmal auch zur Ausführung. Der erste Apparat, wenn ich die Zusammenstellung so nennen darf, war einfach genug. Ein Stück Stahlplatte von ca. 3 mm Stärke diente als Unterlage für einen Gipsblock mit einem nach einer deutschen Reichsmünze abgegossenen Relief. Der Gipsblock wurde vorher mit einer 10prozentigen Chlorammonlösung getränkt und nun das Ganze in der vorher beschriebenen Weise mit einer Stromquelle von 2 Volt verbunden. Nun wartete ich mit grosser Spannung, was daraus werden würde. Noch war die Platte nicht vom Modell getrennt, als sich leider schon der erste Mangel meiner primitiven Vorrichtung zeigen sollte. Woran konnte ich erkennen, wie weit die Aetzung vorgeschritten sei? Wohl nur durch Abnehmen der Platte? Nahm ich jedoch die Platte zu früh ab, so konnte infolge der Unmöglichkeit, sie wieder genau auf dieselbe Stelle zu bringen, die Aetzung nicht fortgesetzt werden, und es war also daran zu denken, Vorkehrung in der Apparatur zu treffen, die dies ermöglichte.

Ich sollte bald sehen, dass noch mehr Gründe vorhanden sind, die ein Abnehmen der zu ätzenden Platte während der Aetzung erfordern.

Vorläufig war ich bei der Beurteilung der Aetzdauer auf eine Schätzung angewiesen und dachte dementsprechend, dass die Aetzung nach einer Stunde fertig sein konnte. Ich hatte damals wirklich noch den unverwüstlichen Optimismus des Erfinderanfängers, zu glauben, dass der erste Versuch ein Resultat ergeben m ü s s t e. Als nun die Platte abgehoben war, zeigte sich ein Bild, das eher alles andere, nur nicht das Relief einer Münze war. Ein schwarzer Brei kennzeichnete die Auflage des Modells auf dem Stahl, und erst, nachdem letzteres entfernt war, zeigte sich eine Aetzung, die man bei Entwickelung einer ziemlich grossen Phantasie für ein Münzrelief halten konnte.

Vor allem musste also erst eine Anordnung getroffen werden, Modell und Platte während des Prozesses trennen und so den Gang der Aetzung verfolgen zu können. Es dürfte nicht uninteressant sein, den ersten derartigen Aetzapparat näher zu beschreiben, da man daran sieht, mit welch einfachen Mitteln bei Versuchen im kleinen ein Erfolg erzielt werden kann, den später festzuhalten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Ein einfaches Stück Brett erhielt in der Mitte eine Bohrung, in die ein Gipsmodell in der Form eines Cylinders auf beiden Seiten herausragend befestigt war. Dieses Brettchen wurde auf ein Gefäss mit Chlorammonium-Lösung gesetzt, derart, dass die Gipsform in die Flüssigkeit eintauchte und dies aus dem Grunde, da der erste Versuch gezeigt hatte, dass die einmalige Füllung der Poren nicht für die Aetzung ausreichend ist. In das Glas tauchte ausserdem eine Drahtspirale als Kathode. Nun wurde das zu ätzende Stahlstück in dreieckige Form gebracht und drei Holzleisten auf das besprochene Brettchen so aufgeschraubt, dass eine Führung geschaffen wird.

Mit dieser Vorrichtung sammelte ich bereits folgende Erfahrungen:

1. Der in jedem Stahl enthaltene Kohlenstoff — event. auch andere elektrolytisch nicht zu lösende Beimengungen — müssen von Zeit zu Zeit mechanisch von der Platte entfernt werden, da sie sich als Pulver zwischen Modell und Platte legen und ein genaues Arbeiten dadurch unmöglich würde. Die Zeit, innerhalb welcher dies zu geschehen hat, ist sehr von dem Kohlenstoffgehalt des zu ätzenden Stahles abhängig.

2. An der Oberfläche des Gipsmodells wird das Chlor, welches ja einzig für die Aetzung von Wert ist, schnell verbraucht. Da aber die Diffusion des durch die Poren festgehaltenen Elektrolyten eine vielfach kleinere ist als bei freier Flüssigkeit, so bleibt die Nachfuhr unzersetzter Chlorammonium-Lösung hinter dem Verbrauche weit zurück. Auch dieser Umstand verlangt ein zeitweises Abnehmen der Stahlplatte, und die Zeit, innerhalb welcher dies mit Berücksichtigung obiger Verhältnisse zu geschehen hat, ist von der im Verhältnis zur Aetzfläche angewandten Stromstärke abhängig. Man wird nun aber die Stromdichte mit Rücksicht auf die Schnelligkeit im Arbeiten so hoch als möglich nehmen, und unter Berücksichtigung dieses Punktes ergab sich, dass 20 Sekunden für die einzelne Aetzperiode mit Vorteil nicht überschritten werden konnten.

Schon durch das Abheben allein wird neuer Elektrolyt nachgeführt, da ein Teil Flüssigkeit an der Stahlplatte haften bleibt und aus den oberen Poren mitgenommen wird, wobei die Ergänzung durch Nachsaugen erfolgt. Dieser selbstthätige Nachschub hat sich jedoch nicht als genügend erwiesen, und besonders später mussten eigene Vorkehrungen getroffen werden, um das stete Erneuern des Elektrolyten zu veranlassen. Ich komme weiter unten auf diesen Punkt, der einer der wichtigsten bei dem ganzen Verfahren ist, nochmals zurück und beschränke mich darauf, darzulegen, wie ich nun unter Anwendung des oben beschriebenen sogenannten Aetzapparates arbeitete.

Das schon erwähnte dreieckige Stahlstück, welches ein angelötetes Drahtstück als Henkel erhalten hatte, wurde aufgelegt und nach ca. 20 Sekunden abgehoben. Nun wurde das Modell mittels eines feinen Haarpinsels mit frischer Chlorammoniumlösung überpinselt, jedoch so, dass keine Flüssigkeit auf dem Modell stehen blieb. Die kleine Stahlplatte wurde mittels eines Tintengummis von dem anhaftenden Kohlenstoff gereinigt, dann wieder aufgelegt u. s. w.

Unter Einhaltung dieses Arbeitsganges gelang es mir jetzt wirklich, eine Aetzung zu erhalten, die schon die Details des Reliefs ganz hübsch wiedergab.

Allerdings musste ich die Aetzung vorzeitig unterbrechen, da das Modell schadhaft wurde, doch gab mir jener Versuch die sichere Hoffnung auf baldiges gänzliches Gelingen und bereitete mir mehr Freude als mancher spätere, viel schwerer erkämpfte Erfolg. Der Zusammengehörigkeit halber möchte ich hier der Entwickelung vorgreifen und später in elektrochemischer Beziehung gemachte Erfahrungen bereits hier anbringen, diesen Teil des Verfahrens damit abschliessend.

Die bei dem beschriebenen ersten Aetzversuche gefundene schwarze, teigartige Masse war nicht lediglich Kohlenstoff, sondern hauptsächlich Eisenoxydul, wie eine spätere Untersuchung ergab. Sobald nämlich das Chlor an der Oberfläche des Modells aufgebraucht ist, tritt nicht mehr eine Zersetzung des Chlorammoniums ein, sondern es erfolgt eine Wasserzersetzung. Der hierbei gebildete Sauerstoff geht nun die erwähnte Verbindung mit dem Eisen ein, und das Produkt ist ein unlöslicher Körper, der sich zwischen Modell und Stahlplatte festlegt, jedes formgemässe Aetzen einfach unmöglich machend. Damit ist aber ausserdem noch eine unangenehme Störung des Prozesses verbunden. Sauerstoff ist kein so heftig einwirkendes Reagens wie Chlor, und er wird unter Umständen, d. h. bei forcierter Aetzung nicht mehr in dem Masse aufgebraucht, wie er frei wird. Die natürliche Folge ist, dass das so entstehende Gas die Flüssigkeit verdrängt und Stellen zur Aetzung kommen, die noch nicht an der Auflage sind.

Wie schon gesagt, wurde diesen Störungen des Aetzprozesses durch geeignete Abmessung der einzelnen Aetzperioden und Auftragen frischer Chlorammoniumlösung entgegen gearbeitet. Es hat sich aber als noch vorteilhafter erwiesen, den Elektrolyt leicht mit Salzsäure anzusauern, da ein Sauerhalten des Elektrolyten dem Aetzprozess nicht schädlich ist. Auf diese Weise kann sich das zersetzte Chlorammonium durch Umsetzen fortwährend ergänzen. Sobald der Elektrolyt die Neutralitätsgrenze erreicht hat, ist wieder frische Säure zu geben.

Weiter oben sagte ich, dass ich die Aetzung wegen Schadhaftwerden des Modelles unterbrechen musste. Damit kommen wir auf einen Teil der Ausarbeitung des Verfahrens, der besondere Schwierigkeiten bereitete. Anfangs verwendete ich für die Modelle ausschliesslich sogenannten Alabaster-Gips, wie er im Handel vorkommt. Bei allen sonstigen guten Eigenschaften hat diese Gipssorte den schwerwiegenden Nachteil, dass die mit Flüssigkeit getränkten Modelle aus diesem ohnehin schon nicht harten Material viel an Härte nachgeben und rasch durch das Auf- und Abnehmen des Modelles beschädigt werden. Es lagen zwei Wege vor, diesem Missstand entgegenzutreten; der nächstliegende davon war entschieden der, ein mehr haltbares Material zu wählen. Nun ist es aber nicht gerade einfach, einen Ersatz für Gips zu finden, der allen Ansprüchen gerecht würde. Das Material soll nach Möglichkeit porös sein und dabei grosse Härte haben. Beide Eigenschaften vereinbaren sich jedoch sehr schwer, da jeder Körper an Widerstandsfähigkeit in dem Masse verliert, als seine Porösität zunimmt. Eine weitere Bedingung ist, dass sich das betreffende Material leicht durch Guss in jede Form bringen lässt und dazu scharfe Abgüsse giebt. Diesen Bedingungen entspricht jedoch keines der uns bekannten Materialien in dem Masse, als dies wünschenswert wäre. Ich musste also wieder auf den Gips zurückgreifen und konnte nur insoweit Erfolge erringen, als ich durch Ausprobieren verschiedener Sorten präparierter und unpräparierter Gipse und durch Verwendung bestimmter Mischungsverhältnisse von Wasser und Gips eine Zusammensetzung fand, die insofern meinen Wünschen näher kam, als sich die Dauerhaftigkeit der Modelle wesentlich verlängerte. Trotzdem hat es sich jedoch herausgestellt, dass mit einem einzigen Modelle nichts zu wollen ist. Der Verbrauch derselben ist noch von dem mechanischen Druck abhängig, der auf ihnen lastet, worauf wir bei der Abhandlung über die Apparatur nochmals zu sprechen kommen werden.

Den zweiten möglichen Weg, um zum Ziele zu kommen, erblickte ich nun in der Anwendung **mehrerer** Modelle für die **gleiche** Aetzung. Hierbei liegt aber die mechanische Schwierigkeit vor, zwei oder mehrere Modelle nach einander in genau dieselbe Lage zur Stahlplatte zu bekommen, eine Schwierigkeit, die indes durch ein eigenes System der Giessvorrichtung vollkommen umgangen wurde.

Die beiden Faktoren — Schaffung haltbarer Modelle und Anwendung mehrerer derselben — wurden also nebeneinander angewandt und damit auch soviel erzielt, dass

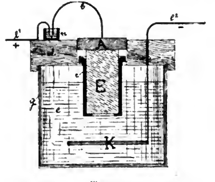


Fig. 4.

auch dieser Teil des Verfahrens vollkommen funktioniert, wenn auch ein noch besseres Material für die Modelle als das jetzt zur Verwendung kommende bereitwilligste Aufnahme finden würde.

Wir haben das Elektrogravüre-Verfahren bisher in zwei Abteilungen geschieden und zwar den elektrochemischen, also grundlegenden Teil — die Herstellung der Aetzmodelle, wohl zu unterscheiden von den Original-Modellen — und kommen nunmehr zu dem nicht minder wichtigen mechanischen Teil, welcher speziell von der Apparatur handelt. Wir haben schon weiter oben einen sogenannten Apparat kennen gelernt und wollen nun noch Fig. 4, die nächst entstandene Type, kurz beschreiben: ***g*** ist ein Glas mit einem Deckel ***d***. Dieser hat in der Mitte eine Oeffnung mit einem verengten Rand, auf dem eine Kautschukhülse *c* sitzt. Diese Hülse trägt das Gipsmodell *E*. Es sei bemerkt, dass mehrere Hülsen *c* vorhanden waren, in die unter Ver-

wendung einer eigenen Vorrichtung gleiche Modelle gegossen wurden, die zu einer an der Hülse angebrachten Marke gleiche Lage hatten. Durch diese Anordnung sollte ein Auswechseln des Modelles ermöglicht werden. Recht zuverlässig war jedoch diese Anordnung noch nicht. *A* ist der zu ätzende Stahl in Form eines gedrehten Plättchens, das leicht, aber genau in die ausgedrehte Oeffnung von *d* passte, seitliche Verschiebungen hindernd, und ein auf der Zeichnung nicht sichtbarer Anschlagsstift diente zur Einstellung in der Drehrichtung.

Das Arbeiten mit diesem Apparat erfolgte genau in derselben Weise, wie mit der vorher beschriebenen Vorrichtung, wir brauchen also nicht mehr darauf einzugehen. Diesem Apparate folgten nun noch zwei Konstruktionen in verbesserter Form, bei denen das Reinigen ebenfalls mit der Hand besorgt wurde. Es lag vor allem daran, zu erreichen, mehrere genau passende Modelle zu erzielen, und dies gelang nun auch endlich mit einem solchen Handapparat.

Alle sogen. Handapparate erheischen auch für die kleinsten Aetzungen eine fortwährende Bedienung. Es muss hierbei allerdings betont werden, dass es für den Prozess sehr gunstig ist, wenn derselbe unter anhaltender persönlicher Kontrolle steht, vorausgesetzt natürlich ist, dass der Ausübende die Reinigung auch thatsächlich gewissenhaft vornimmt. Umgekehrt aber hat diese Handreinigung den Nachteil, dass die Dauer der Aetzung von der Geschicklichkeit des Arbeiters abhängig ist, da die Allgemeindauer von der Dauer des Reinigungsprozesses stark abhängig ist, abgesehen von den Kosten der ständigen Bedienung.

Der Gedanke lag deshalb nahe, die ganze Reinigung und Ansäuerung des Modells, sowie das jeweilige Abnehmen und Auflegen der Platte einer automatisch wirkenden Maschine anzuvertrauen. Damit war die Entwickelung der Sache in eine neue Phase eingetreten, es war vorauszusehen, dass die Ausarbeitung eine langwierige werden würde. Darf doch die Konstruktion einer solchen Maschine ohne Uebertreibung als eine in sich selbst abgeschlossene Erfindung betrachtet werden.

In finanzieller Beziehung war die Lösung des Problems indes in ein etwas bedenkliches Fahrwasser geraten, denn ich konnte nicht mehr im Zweifel darüber sein, dass die Zeit nunmehr verstrichen war, in der noch mit bescheidenen Mitteln hatte gearbeitet werden können.

Ich traf demgemäss im Herbst 1897 eine Abmachung mit der Firma Dr. G. Langbein & Co., Leipzig, und zwar, um nicht nur in pekuniärer Hinsicht eine kräftige Stütze zu finden, sondern um auch in technischer Beziehung den Rat von Fachleuten an der Hand zu haben. Die Firma hat denn auch meine Erwartungen in jeder Hinsicht erfullt, und ihre Inhaber, Herr Dr. Langbein und Herr Dr. Jay, haben mit ihren reichen Erfahrungen die technische Entwickelung erheblich befördert und sich damit für die Ausbildung der Erfindung bis zur heutigen Höhe ein grosses Verdienst erworben.

Im Herbst 1897 begann ich mit der Konstruktion der ersten Maschine und Ende März des folgenden Jahres war dieselbe in Betrieb. Ein besonderes Meisterwerk in konstruktiver Beziehung war diese erste Maschine nun gerade nicht, was wohl auch nicht zu verwundern ist, wenn man bedenkt, dass mir alle Erfahrungen im Bau derartiger automatischer Maschinen fehlten. Vor allem hatte ich den Fehler gemacht, zu glauben, eine derartige Präcisionsmaschine müsse nach den Regeln der Feinmechanik konstruiert sein; die nach diesen Prinzipien gebaute Maschine war demgemäss nicht kräftig genug, um einen Dauerbetrieb auszuhalten, und sie war mehr in Reparatur, als in Arbeit.

Immerhin hat sie sehr wichtige Aufklärungen gegeben über die prinzipiellen Erfordernisse der Elektrogravüre-Maschinen.

Nachdem die erste Maschine einen Monat in München und 2 Monate in Leipzig gearbeitet hatte, stellte sie ihren Dienst ganz ein, und ich machte mich an die Konstruktion einer zweiten, die nach manchen Fährlichkeiten anfangs Januar 1898 in Betrieb gesetzt werden konnte. Von da ab dauerten die Versuche auf dieser neuen Maschine bis Mai, ehe ein befriedigendes Resultat erzielt wurde, worauf dieselben zur Kontrolle der gemachten Erfahrungen bis Ende 1899 fortgesetzt wurden.

Manche Abänderungen musste sich diese Type im Laufe der Versuche gefallen lassen, damit eine Grundlage für den Bau weiterer Maschinen gegeben war.

Einstweilen erfolgte die Gründung der Gesellschaft »Elektrogravüre« in Leipzig-Sellerhausen, und ich konnte jetzt die Konstruktion an einen im Bau solcher Präcisionsmaschinen bewanderten Fachmann abgeben, der unter Verwendung der vorher gesammelten Erfahrungen nunmehr ein neues Modell schuf, das kürzlich in Betrieb genommen werden konnte. Da die zur praktischen Verwendung kommenden Maschinen im wesentlichen dieser

Type nachgebaut sein werden, sei eine nähere Beschreibung ihrer Wirkungsweise hier gegeben. Fig. 5 und 6 zeigen diese Maschine in zwei verschiedenen Ansichten.

Die in einem Gusseisenrahmen mit zwei Konusschrauben befestigten Gipsmodelle ruhen auf einem vertikal-beweglichen Tisch, der seine Bewegung durch einen Excenter erhält. Ueber diesem Modelltisch befindet sich die Einspannungsplatte für das zu ätzende Metallstück. Dieselbe ist in ihrer Gesamthöhe verstellbar. Ausserdem kann sie mittels einer eigenen Vorrichtung genau parallel zu dem Modell eingestellt werden. Hinter dem Tisch befindet sich ein Wagen mit einer rotierenden Bürste, welcher, ebenfalls durch Excenter angetrieben, zwischen Modell und Stahlplatte durchgeht, wobei letztere von

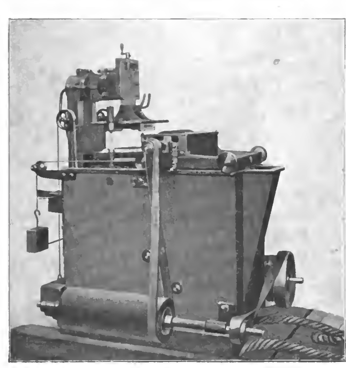


Fig. 5.

dem zurückgebliebenen Pulver gereinigt wird. Während dessen erhält die Bürste Wasser durch ein gelochtes Rohr, und es wird ausserdem eine Schwammwalze über das Modell geführt, dieses ansäurend. Der Gang der Maschine ist nun folgender: Sie legt mittels des beweglichen Tisches das Modell an die Stahlplatte an, und zwar ist Vorkehrung getroffen, dass diese Anlage möglichst ohne Stoss und elastisch erfolgt.

Das Modell bleibt nun ca. 15 Sekunden mit der Platte in Berührung und geht wieder zurück, worauf die schon beschriebene Reinigungsbewegung erfolgt. Nach Rückgang des Reinigungswagens legt sich das Modell wieder an die Stahlplatte, und es wiederholt sich der ganze Vorgang. Auf das weiche Anliegen des Modells musste ganz besonders das Augenmerk gelegt werden. Trotzdem war es nicht möglich, diese Anlage so zart zu gestalten, dass das Modell auch dann geschont ist, wenn beispielsweise eine einzige Spitze zur Anlage kommt. In diesen Fällen wird an einer Stelle, die ohnehin nicht oder nur zuletzt zur Anlage kommt, eine Sicherung angebracht, die gleichzeitig mit der Spitze zum Aetzen kommt und den Hauptdruck von der Spitze abhält bezw. mildert.

Zu der Maschine gehört eine Vorrichtung zum Giessen der Modelle, auf welcher die Rahmen ebenso eingeschraubt werden, wie auf dem Aetztische. Bei den Rahmen ist ausserdem eine Vorkehrung getroffen, um ein Werfen der Modelle, welches infolge der Ausdehnung des Gipses eintreten könnte, zu verhindern. Zur Verwendung kommt ein Strom von 12—15 Volt. Die Stromstärke reguliert sich selbst durch die momentane Auflagefläche und kann bei Plattengrössen von 200 und 300 mm, wie sie obige Maschine besitzt, bis 50 Amp. steigen, wenn die ganze Fläche ätzt. Eine gleiche Maschine wie die hier beschriebene wird in der Pariser Weltausstellung zu sehen sein.

Die früher erwähnten Versuchsmaschinen waren viel komplizierter, weil bei denselben

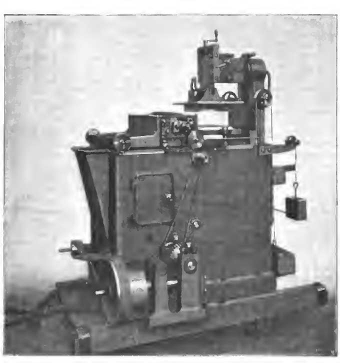


Fig. 6.

die Zeit der Reinigung und die Zeit des Aetzens beliebig verstellbar gemacht werden mussten, da man ja noch nicht wissen konnte, wie sich die Perioden für den Dauerbetrieb am besten eignen.

Ist nunmehr mit Vorstehendem ein annähernder Ueberblick über die Entwickelung und den jetzigen Stand dieser neuen Erscheinung auf dem elektrotechnischen Gebiete gegeben, so erscheint es wenigstens für den Fachmann nicht uninteressant, einiges über den Zusammenhang der Elektrogravüre mit dem jetzigen Stand des Graviergewerbes zu hören. Ich komme damit wieder auf das in der Einleitung verlassene Gebiet zurück.

Elektrogravüre ist ein Reproduktionsverfahren und kann als solches natürlich nicht die Wünsche jener erfüllen, die ausschliesslich ihre Hoffnung auf ein Verfahren der Produktion setzen.

Ein Produktionsverfahren im strengsten Sinne des Wortes auf diesem Gebiete giebt es nicht und wird es auch niemals geben. Ein solches Verfahren hiesse nicht mehr und nicht weniger, als den menschlichen Gedanken ohne menschliche Arbeitsleistung in die That umzusetzen. So unbescheidene Wünsche haben nun diejenigen zwar gerade nicht, die eine plastische Produktion als einen überwundenen Standpunkt betrachtet

wissen wollen, sie wären schon zufrieden, wenn es gelänge, auf mechanischem oder chemischem Wege ein planes Gebilde in eine plastische Form umzuwandeln. Es sei dahingestellt, inwieweit solche Hoffnungen Berechtigung haben. Bei Anwendung des Elektrogravüre-Verfahrens ist das Vorhandensein des in Stahl zu reproduzierenden Gebildes in plastischer Form Bedingung. Es setzt dies voraus, soll das Verfahren mit Vorteil anwendbar sein, entweder, dass ein Modell des zu ätzenden Gebildes vorhanden ist, oder dass ein solches mit weniger Aufwand menschlicher Arbeitsleistung hergestellt werden kann, als dies die Gravierung in Stahl erfordert.

In einer grossen Anzahl von Fällen schafft der Graveur seine Gravierung nach einem plastischen Vorbild. Dieses Modell wird hauptsächlich deshalb geschaffen, einen Ueberblick zu bekommen, wie das Relief wirken wird, und um dem Graveur eine bestimmte Form vorzuschreiben. An dem Wachsmodell kann zum Beispiel noch beliebig geändert werden, an der Stahlgravierung nicht mehr so gut. Für den ausführenden Graveur bildet das Modell kein Hilfsmittel, das ihm seine Arbeit wesentlich erleichtert — ich möchte eher sagen, es erschwert ihm seine Arbeit, da er nun an eine ganz bestimmte Form gebunden ist. Sobald das Modell vorhanden ist, wird die Elektrogravüre mit Vorteil anwendbar sein, wenn nicht durch eine ungenügende Form des Gegenstandes Schwierigkeiten entstehen. Um Vorteile zu erringen, ist es übrigens nicht nötig, dass das Modell in allen seinen Details vollkommen ist. Einzelheiten können später beliebig nachgraviert werden.

Der Fall des vorhandenen Modells ist auch dann gegeben, wenn mehrere gleiche Gravierungen benötigt werden, gleichviel, ob das erste Exemplar handgraviert oder »elektrograviert« war. Diese Fälle, dass mehrere Exemplare von ein und demselben Muster nötig werden, sind nicht selten, und sie würden noch viel öfter eintreten, wenn nicht, wie heute, die Mehrzahl der Ausführung keine Preisdifferenz erzeugte. Gleichzeitiges Arbeiten auf mehreren Pressen für einen Artikel oder derartige Beanspruchung des Stempels, dass einer allein nicht aushält, sind die hauptsächlichsten Ursachen, die dieses Bedürfnis hervorrufen. Auch kann es erwünscht sein, auf einer Platte mehrere gleiche Gravierungen zu erzeugen.

Wenn jetzt beim Härten oder beim Prägen ein Stempel riss, so war bisher eine Neuanfertigung mit denselben Kosten wie für den ersten verknüpft. Die Elektrogravüre jedoch kann auch den gebrochenen Stempel als Modell benützen und mit geringen Kosten einen neuen schaffen.

Das Modell ist ferner bei Nachahmung von Naturgegenständen vorhanden. Es ist auch vorhanden, wenn sich nur Inschriften oder sonstige kleine Veränderungen an sonst ein und demselben Gegenstand nötig machen, oder wenn z. B. ein sonst gleich reliefierter Gegenstand mit verschiedener geprägter Schrift an mehrere Firmen geliefert werden soll. Hierbei werden entweder die variablen Details beim Elektrogravieren weggelassen, oder es wird das Modell jeweils entsprechend geändert.

Fast ebenso günstig für die Anwendung der Elektrogravüre ist es, wenn das Modell durch Zusammensetzen einzelner vorhandener Teile erzeugt werden kann. Ein Beispiel: die heutige Geschäftswelt liebt es, die Verpackung ihrer auf den Markt kommenden Ware geschmackvoll auszuführen; Pappkartons werden mit Reliefprägungen verziert, wozu hauptsächlich Blumenmuster und Inschriften Anwendung finden. Sind nun eine Anzahl Blumen in einer geeigneten Form geschaffen, um auf eine ebene Fläche aufgeklebt werden zu können, ebenso eine Auswahl von geeigneten Metallschriften, so können innerhalb einer gewissen Grenze immer wieder neue Formen geschaffen werden, ohne dass irgendwie erhebliche Modellkosten entstehen.

Die Zahl der Fälle, wo eine Kombination vorhandener Muster unter sich oder mit neuen Teilen vermengt möglich ist, ist eine sehr grosse. Ebenso eröffnet die Möglichkeit, von gepressten Gegenständen aller Art Modelle abnehmen zu können und wieder neue Prägestempel zu schaffen — unter Umständen mit kleinen Aenderungen — ein günstiges Feld für das Verfahren. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass einzelne hierbei nicht nur Muster benützen werden, die bereits Allgemeingut geworden sind, sondern auch Muster entlehnen, die eigentlich Eigentum eines anderen sein würden. Das wurde zwar bisher auch gemacht, doch hat das geprägte Muster für den Graveur als Vorlage nicht den Wert, dass es die Herstellung der Stanze verbilligt, während nach Anwendung des Elektrogravüre-Verfahrens eine entlehnten Mustern nachgebildete Stanze im Verhältnis zum jetzigen Herstellungswert so gut wie nichts kostet.

Zu den Fällen, wo das künstlerische Gebilde bereits in plastischer Form vorhanden ist, gehört auch die Herstellung von

Stahlgegenmatrizen. Bei Pappe, Papier und Lederpressung wird meistens eine Matrize von Pappe, bei Pressung dünner Bleche, wenn es sich nur um billige Artikel handelt, eine solche von Kupfer oder Messing verwendet, die durch Pressung gewonnen wird. Schwieriger ist die Sache, wenn sowohl der vertiefte wie der erhabene Stempel von Stahl sein muss. In diesem Falle wird heute der erhabene Stempel in Stahl graviert und dann vertieft in ein Stahlstück gepresst. Dieses Absenken ist keine so einfache Arbeit. Nicht nur, dass sie kräftige Pressen erfordert — es muss auch der Stahl wiederholt geglüht werden, ehe man die gewünschte Tiefe erreicht, und bei grösseren Flächen und Tiefen bleibt kein grosser Untersehied zwischen den Kosten des gravierten und des abgesenkten Teiles. Diese Arbeit kann in den meisten Fällen ebenfalls durch das Elektrogravüre-Verfahren ersetzt werden, gleichviel, ob der eine Stempel erhaben oder vertieft, handgraviert oder »elektrograviert« war.

Wir kommen nun zu denjenigen Fällen, in denen heute der Graveur ausschliesslich nach Zeichnung arbeitet und erst ein Modell neu geschaffen werden muss. Hier ist die Frage: sind Modellkosten, Elektrogravürekosten, event. nachfolgendes Nacharbeiten zusammen billiger als die direkte Handarbeit aus dem Vollen? In einer überwiegenden Anzahl von Fällen, in denen das Modell in Wachs, Holz oder Gips geschaffen werden kann, entweder einzeln oder kombiniert, wird die Antwort bejahend lauten. Ebenso, wenn Ledermodellierung oder getriebene Arbeit als Vorlage dienen können, wobei ausserdem die Möglichkeit eines genauen Imitierens dieser Arbeiten den Ausschlag geben kann.

Zum Schluss kommt jene Art der Gravierungen in Frage, bei denen keine der benannten Modellierarten mehr praktisch anwendbar sind. Hier kann in einer grossen Anzahl von Fällen das Gravieren in eine geeignete Metalllegierung noch zum Ziele führen. Ich greife nur die so viel gebrauchten Schnitte für die Papierindustrie heraus. Das sind bekanntlich Stahlplatten mit messerartigen Erhabenheiten. Während beim Gravieren solcher Schnitte aller Stahl bis auf die Schnittkante weggemeisselt werden muss, wird bei Schaffung des Modells für die Elektrogravierung in eine gegossene Platte aus Hartblei die Schnittkante als dreieckige Rinne eingraviert.

Günstig bei der Schaffung des Modelles durch Gravierung ist es auch, wenn die Gravierung aus ein oder mehreren gleichen Teilen besteht, da dann nur ein Teilmodell erforderlich ist.

Ich konnte die Anwendungsmöglichkeiten nur flüchtig streifen — die Praxis wird hier Klärung schaffen müssen, und ihr bleibt es auch vorbehalten, die Modellierkunst dem Verfahren anzupassen, um so einem immer grösser werdenden Gebiete die Vorteile des Elektrogravierens zugänglich zu machen.

NEUE AKKUMULATOREN-MASSE.

Es tauchen bekanntlich pro Jahr mindestens 20 neue Erfindungen, betreffend Akkumulatoren für elektrische Energie, auf. Bald sind es mehr nebensächliche Verbesserungen, bald auch bezieht sich die Neuerung auf die Kardinalfrage des ganzen Gebiets, nämlich auf die Masse, aus welcher die Elektrodenplatten herzustellen sind, resp. auf die Behandlung, welche die verwendeten Stoffe erfahren müssen, damit sie sich zu Trägern für elektrische Energie eignen. Nicht nur dieses fortwährende Suchen nach Neuem und Besserem beweist, dass die Technik bis dahin noeh nicht auf das Richtige gekommen ist, sondern jeder in der Sache einigermassen Versierte kennt positiv die erheblichen Mängel, welche den zur Zeit fabrizierten Akkumulatoren noch anhaften. — Die Bleioxyde und sonstigen Bleiverbindungen, welche den Hauptbestandteil der Aktivmasse bilden, bedürfen, um den erforderlichen Grad von Konsistenz zu gewinnen, bindender Mittel, und zwar wendet man als solche vielfach harzige Stoffe an. Diese leiten die Elektrizität nicht, bilden also in der Platte eine Menge von Widerständen und drücken die Kapazität des Akkumulators bedeutend herab. Schon um die mangelhafte Leitung aufzubessern, noch mehr aber, weil die chemischen Prozesse, die sich beim fortgesetzten Laden und Entladen vollziehen, die Masse stark lockern, ist man von vornherein genötigt, den angerührten Teig der Aktivmasse im Bleirahmen oder -gitter ein-

zufügen. Nun aber machen solche Vorrichtungen von metallischem Blei den Gesamtapparat entsetzlich schwer, so dass an eine Verwendung der Akkumulatoren für Transportzwecke (Trambahnen!) nur verhältnismässig selten und dann stets unter dauernden Nachteilen herangetreten werden konnte. Zudem bieten selbst die massigsten Bleigitter keine Garantie gegen das Abbröckeln der Masse, welches Kurzschluss hervorruft und jene Störungen zur Folge hat, von denen fast jede Woche in den Zeitungen zu lesen ist.

Kommt nun ein Erfinder mit einer neuen Akkumulatorenmasse, so behauptet er natürlich stets, alle bisherigen Nachteile beseitigt und überhaupt das Problem endgiltig gelöst zu haben. Bei naherer Besichtigung stellt sich dann meist nur ein minimaler oder auch gar kein Fortschritt heraus. Nichtsdestoweniger muss man die Vorgänge auf diesem Gebiet mit strengster Aufmerksamkeit verfolgen, denn einmal wird ja doch der erlösende Gedanke kommen. Derzeitig dürfte eine vielleicht nicht zu unterschätzende Neuerung eine in Basel gemachte Erfindung sein. Dem dortigen Elektrotechniker Herrn J. H. Gräber ist es gelungen, eine Elektrodenmasse herzustellen, in welcher als Bindemittel für die Bleiverbindungen (deren Mengung auch bereits eine wesentlich andere, als bisher gebräuchliche, ist) gar keine harzigen Stoffe vorkommen, sondern nur eine vollkommen leitende Substanz; letztere wird durch ein zweckentsprechendes Verfahren in so innigen Zusammenhang mit den Bleiverbindungen gebracht, dass jede Art von metallischer Umrahmung wegfallen darf; trotzdem bröckelt die Masse nie ab, selbst nach tausendmaligem Laden und Entladen nicht, denn letztere Operation regeneriert vollständig den ursprünglichen chemischen Zustand. Die Masse kann in beliebige Form (Platten, Cylinder, Stäbe, Kugeln etc.) gebracht werden, sie hat porzellanartiges Aussehen und hellen, metallischen Klang. Der Wegfall der inneren Widerstände ermöglicht die Ausnutzung jedes Teilchens der Aktivmasse und dadurch eine Ladung auf 4fach höhere Stromstärke bei gleicher Oberfläche. Rechnet man dazu noch den Wegfall der Bleiumrahmungen und die daraus resultierende beträchtliche Erleichterung der gesamten Anlage, so lässt sich ungefähr ermessen, welcher Fortschritt in der Transportabilität akkumulierter elektrischer Energie gemacht ist.

(Wir geben die vorstehenden, uns zugegangenen Mitteilungen um der Sache willen gerne wieder. Ueber das Verfahren selbst ist freilich daraus nichts zu entnehmen, doch wird die Inhaberin der Patentrechte, die »Mechanische Holzwarenfabrik in Muttenz bei Basel«, Interessenten sicherlich weitere Aufschlüsse geben. D. Red.).

EINE NEUE UND VERBESSERTE AKKUMULATOREN-BATTERIE.

Schon nachdem man soeben begonnen hatte, die Elektrizität als Triebkraft für Automobile zu verwenden, erfuhren die Akkumulatorenbatterien eine derartige Verbesserung, dass ihre Leistungsfähigkeit ganz bedeutend erhöht wurde; denn ihre Leistungsfähigkeit beruht im Wesentlichen darauf, ob sie mechanischen Einflüssen auch nach lange andauerndem Gebrauch und lebhaften, starken Entladungen erfolgreich Widerstand zu leisten vermögen, ob zweitens das Verhältnis der aktiven Oberfläche zum Gewicht der Elemente das richtige ist, drittens, ob der Kontakt zwischen der aktiven Masse und den Platten hinreichend ist. Die theoretischen und praktischen Verhältnisse, welche die Ansammlung von Elektrizität fur elektromotorischen Betrieb bedingen, entsprachen in der That den Erwartungen des Erfinders; und aus diesem Grunde auch darf es nicht überraschen, wenn eine ganze Reihe von Motoren für elektrische Wagen sich ganz besonders eignen. Von diesen vielen Batterien mag nun eine Batterie hier Erwähnung finden, welche eine amerikanische Elektrizitäts-Gesellschaft mit Erfolg verwendet.

Diese Akkumulatorenbatterie, welche allerdings von der Gesellschaft allein unter Patentschutz verfertigt sind, giebt neben einem niedrigen Gewicht die grösste motorische Kraft ab, vereinigt ausserdem billige Herstellungskosten mit hoher Leistungsfähigkeit. In

der Regel dauert die Haltbarkeit einer Batterie einundeinhalb bis zwei Jahre, und die Kosten zur Herstellung einer neuen be-



Fig. 7. Batterie-Platte.

laufen sich nicht einmal so hoch wie diejenigen für ein Gespann Pferde.

Die Bleigitter für die positiven Platten sind wie ein Netzwerk in Metall gepresst, um einesteils die Haltbarkeit zu erhöhen, anderenteils sämtliche Maschen miteinander zu verbinden. Die Platte wird aus einem dünnen Blech gewalzten Bleies hergestellt, in der Weise, dass in Quadratform vier sich nicht schneidende Linien in die Platte geschnitten werden. Von den Ecken des Quadrats gehen dann die vier Diagonalschnitte aus, und die Lappen werden umgebogen, sodass sie einen Behälter zur Aufnahme der aktiven Masse bilden. Die Dicke der fertigen Platte ist auf die Art gleich der Summe aus dem Durchmesser des Beies und der Tiefe der Gefasse, welche durch die umgebogenen Teile gebildet werden. Die gegenüberliegenden Seiten der emporgehobenen Teile stossen auch nicht aneinander, sodass kein Zusammenhang der seitlichen Ecken der Einschnitte entsteht. Hierdurch erzielte man die denkbar grösste Oberfläche für das aktive Material, dessen Resultat darin bestand, dass eine um so grössere Entladung für ein gegebenes Gewicht erzielt wurde. Nachdem so die Maschen hergestellt waren, wurde eine feine Mischung von Blei und Bleioxyd unter heftigem Druck hineingepresst. Die Platten waren dann fertig. Nun wurden noch die positiven von den negativen Platten getrennt, indem Holzstäbe quer über die Zellen gelegt wurden, sodass eine Art Gitter darüber gebildet wurde. Diese hölzernen Isolatoren

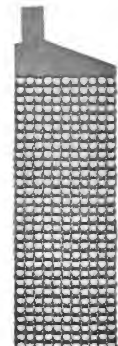


Fig. 8. Batterie-Platte.

waren chemisch behandelt und gegen Wasser- und Säurewirkung geschützt, gleichsam wie vulkanisierter Kautschuk. Die fertigen Platten wurden durch Klammern zusammengehalten und in Hartgummigefasse gestellt, welche bis auf eine kleine Oeffnung dicht verschlossen waren und als Füllung verdünnte Schwefelsäure enthielten.

VERFAHREN ZUR ERMITTELUNG DES LEITUNGSVERMÖGENS MÄSSIG MIT WASSER VERDÜNNTER DOPPELSALZLÖSUNGEN.

Von *J. G. Mac Gregor* und *J. H. Archibald.*

Das Verfahren, zu ermitteln, ob Doppelsalze als solche in Lösungen vorhanden sind oder nicht, besteht in einem Vergleich der an ihnen beobachteten Leitungsfähigkeit mit derjenigen, welche die Flüssigkeit haben würde, wenn die Bestandteile des Doppelsalzes nebeneinander in Lösung wären. Die sich hier einstellende Schwierigkeit war die, zu entscheiden, welches wohl auf Grund dieser Annahme das Leitungsvermögen sein würde.

Diese Schwierigkeit verschwindet bei der Verwendung stark verdünnter Lösungen, weil, wenn kein Doppelsalz als solches in der Lösung existierte, das spezifische Leitungsvermögen gleich ist dem Mittel aus den in Lösung sich befindlichen Voluminis (oder dem arithmetischen Mittel) der Leitungsfähigkeit der einfachen Lösungen der Bestandteile des Doppelsalzes, durch deren (inbezug auf das Volumen) in irgend einem Verhältnis vorgenommene Mischung die Lösung hergestellt werden würde, (dies Volumenmittel möge der Kürze wegen das »Leitungsvermögen des Volumenmittels der Lösung« genannt werden, und die einfachen Lösungen, durch deren Mischung die gegebene Lösung hergestellt wird, die »Mischungsbestandteile«.) Daher sind auch Grotrian[1]), Bouty[2]), Wershoven[3]), Kistiakowsky[4]) und Jones und Mackay[5]) nur der einen experimentellen Schwierigkeit begegnet, indem sie schlossen, dass, falls gewisse Komplexe oder Doppelsalze existieren, diese als solche in äusserst verdünnten Lösungen vorkommen.

Beim Gebrauch von mässig verdünnten Lösungen war man der Ansicht, dass die oben erwähnte Beziehung ausschliesslich für äusserste Verdünnung gilt, und man auch erwarten darf, dass sie annähernd für mässige Verdunnung Geltung habe, und dass folglich der Unterschied zwischen dem wirklichen und dem Leitungsvermögen des Volumenmittels einer Lösung, welche zwei, jedoch kein Doppelsalz bildende Salze enthält, der Unterschied ebenso gross sein wird, vorausgesetzt, dass kein Doppelsalz als solches in der Lösung vorhanden ist, und dass schliesslich die Wahrnehmung grosser Unterschiede, sobald ein Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, die Wahrscheinlichkeit zulässt, dass ein Doppelsalz als solches in der Lösung vorhanden ist.

Klein und Bouty haben die erste dieser Annahmen zum Gegenstand einer experimentellen Ermittlung gemacht. Der erstere schloss, dass seinen eigenen Wahrnehmungen nach bei Gemengen von Kalium- und Natrium-Sulfat-Lösungen das Leitungsvermögen von gleichen Volumgemengen äquimolekularer Lösungen augenscheinlich gleich ist dem arithmetischen Mittel aus den Leitungsfähigkeiten der Bestandteile. Bouty stellte seine Beobachtungen mit Lösungen an, welche Blei und Kaliumnitrate enthielten, ferner Chlorid und Sulfat, Chlorid und Nitrat, Nitrat und Sulfat des Kaliums und die Sulfate von Zink und Kupfer und zog den Schluss, dass, da bei der Verbindung neutraler Salze, deren einfache Lösungen der Elektrolyse ausgesetzt, denselben Veränderungen der Konzentration an beiden Elektroden unterliegen, das Leitungsvermögen von Mischungen gleichmolekularer Lösungen, welche in Bezug aufs Volumen in beliebigem Verhältnis vermengt sind, gleich ist dem Volumen-Mittel aus den Leitungsfähigkeiten der Lösungsbestandteile.

Prüfen wir die Resultate von Experimenten, auf Grund derer diese Schlüsse gezogen sind, so finden wir, dass in vielen Fällen die Unterschiede zwischen wirklichen und berechneten Werten die Fehlergrenze bedeutend überschreiten, innerhalb welcher die Leitungsfähigkeit gemessen werden darf; dasselbe lässt sich von ähnlichen Versuchen sagen, welche Chroustchoff und Packhoff machten. Gleichzeitig finden wir, namentlich bei Benders Beobachtungen, dass die Unterschiede zwischen dem beobachteten Leitungsvermögen und dem des Volumenmittels mit der Konzentration zunehmen; und keine einzige Untersuchung hat uns der Entscheidung der Frage näher geführt, innerhalb welcher Konzentrations-

[1]) Wied. Ann. XVIII. p. 177 (1883).
[2]) Ann. Chim. Phys. [6] III. p. 433. (1884).
[3]) Ztschr. phys. Chem. V. p. 481. (1890).
[4]) Ibid. VI. p. 97. (1890).
[5]) Amer. Chem. Journ. XIX. p. 83. (1897).

grenzen die Differenzen vernachlässigt werden dürfen.

Für die zweite Annahme haben wir noch keine experimentelle Erklärung.

Die dritte Annahme betreffend, müsste betont werden, dass Benders, Chroustchoffs und Packhoffs Beobachtungen zeigen, dass die Unterschiede zwischen der beobachteten Leitungsfähigkeit und derjenigen des Volumenmittels in manchen Fällen positiv, in manchen negativ sind. Obgleich nun das Resultat, welches bei der Bildung von Doppelsalzen aus dem Leitungsvermögen erhalten wird, stets dasselbe Vorzeichen hat, wie das durch das blosse Mischen erhaltene Resultat, so sind doch die Unterschiede da, wo Doppelsalze in Lösung sind, geringer, als die bei anderen Fällen erzielten Unterschiede.

Daher will es scheinen, dass, ausser in Fällen, wo eine grosse Menge Doppelsalz in Lösung vorhanden ist, das Volumenmittel-Kriterium nicht zu Schlüssen führen kann, die irgend einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hätten.

Eine Hülfsquelle aber ist vorhanden, aus der man Beistand für derartige Forschungen schöpfen kann und die noch nicht benutzt wurde, das ist die Zersetzungstheorie der elektrolytischen Konduktion. Mag nun diese Theorie am Ende begründet sein oder nicht, bis zu einem gewissen Grade hat sie sich für zweckmässig erwiesen, die Erscheinung der elektrolytischen Leitung bis zu einem bemerkenswerten Grade zu erklären.

Betrachten wir zuerst die Uebereinstimmung zwischen dem wirklichen Leitungsvermögen und demjenigen des Volumenmittels, wenn wir die Volumina v_1 und v_2 der Lösungen des Elektrolyts 1 und 2 mischen, die ein gemeinsames Ion besitzen und deren Konzentrationen, Ionisationskoeffizienten und molekulare Leitungsfähigkeiten n_1 n_2; α_1, α_2 und $\mu_{\infty 1}, \mu_{\infty 2}$ sind. Die Konzentrationen sind so gering, dass kein bemerkenswerter Volumen-Wechsel beim Mischen eintritt; auch findet nach vorgenommenem Mischen die Bildung von Doppelsalzen nicht statt; die Ionisationskoeffizienten werden α'_1, α'_2, der Ueberschuss des wirklichen Leitungsvermögens über das Leitungsvermögen des Volumenmittels beträgt:

$$\left\{(\alpha'_1-\alpha_1)\, n_1\, v_1\, \mu_{\infty 1} + (\alpha'_2-\alpha_2)\, n_2\, v_2\, \mu_{\infty 2}\right\} , (v_1 + v_2)$$

Dies wird nicht verschwinden, ausser (1) die Lösungen sind unendlich stark verdünnt (sämtliche α gleich eins) oder (2) die Lösungen sind isohydrisch ($\alpha'_1-\alpha_1$ und $\alpha'_2-\alpha_2$ beide gleich Null), oder (3) der Wechsel der Ionisation und andere darin vorkommende Substanzen sind nahe verwandt miteinander. Im Allgemeinen aber dürfen beim Experimentieren mit mässig verdünnten Doppelsalzlösungen nicht die Verhältnisse des Kriteriums des Volumenmittels angewendet werden.

Jones und Mackay sind auf diesem Gebiet die einzigen Beobachter, welche die Schwierigkeiten auch richtig erkannt haben, und da sie noch die Methode des Volumen-Mittels anwendeten, so stiessen sie auf diesen Fehler. Beim Studium von Kalium-Aluminium-Alaun und von Kalium-Chrom-Alaun entdeckten sie die Ionisationskoeffizienten einzelner einfacher Lösungen der drei Sulfate durch Gefrierpunktsbeobachtungen und fanden, dass sie für die äquimolekularen Lösungen der Aluminium- und Chromsulfate annähernd dieselben Werte haben. Sie nahmen an, dass die Unterschiede zwischen dem wirklichen Leitungsvermögen und dem des Volumenmittels in diesen Alaunlösungen, soweit sie der Ionisation Genüge leisten möchten, für beide dieselben seien. Und aus der Thatsache, dass viel grössere Unterschiede für Chromalaun als für Aluminiumalaun ausfindig gemacht wurden, zogen sie den Schluss, dass in der früheren Lösung Doppelsalz als solches vorhanden war.

Nun soll bewiesen werden, dass diese Ausnahme auch in ihrem Resultat in jeder Weise richtig war, und zwar durch die Berechnung der Differenz, wenn kein Doppelsalz in Lösung ist, Zu dem Zweck mussen μ_∞ und α' des oben genannten Ausdruckes bestimmt werden. Der erstere wird gefunden durch die von Jones und Mackay angestellten Ermittelungen über den Ionisationskoeffizienten; die molekulare Leistungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung ist annähernd das Verhältnis des letzteren zum ersten. Es wurde auf diesem Wege gefunden, dass sie 1412,759 und 763 l $^1/_2 K_2SO_4$, $^1/_6\, Al_2(SO_4)_3$ und $^1/_6\, Cr_2(SO_4)_3$, ausgedrückt durch 10^{-8}mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C., beträgt. Der Wert für $^1/_2\, K_2SO_4$ bei 25° C (Jones und Mackays Temperatur), nach Kohlrauschs Daten berechnet, beträgt ungefähr 1465. Die Werte, welche die Ionisationskoeffizienten in den Alaunlösungen haben würden, wenn man annimmt, dass keine Doppelmoleküle vorhanden sind, mögen aus den Werten der Ionisationskoeffizienten der einfachen durch Jones und Mackay beobachteten Lösungen bestimmt werden, und zwar nach einer von

uns bereits früher mitgeteilten Methode, obschon die Daten etwas mager für diesen Zweck sind; daher müssen die Resultate mit Vorsicht aufgenommen werden. Nachdem man die erforderlichen Daten auf dem bezeichneten Wege gefunden, hat man die Differenz festgestellt, um welche das Leitungsvermögen der Alaunlösungen sich von dem arithmetischen Mittel aus der Leitungsfähigkeit der Mischungsbestandteile unterscheidet, wenn ein Doppelsalz als solches nicht vorhanden wäre. Ferner findet man, dass für Lösungen von $KAl(SO_4)_2$ und von $KCr(SO_4)_2$, mit 12 l pro Grammmolekül verdünnt, die molekulare Leitungsfähigkeit geringer ist, als das arithmetische Mittel aus den molekularen Leitungsfähigkeiten der Bestandteile der Mischung, und zwar um etwa 0,4 und 0,7 Prozent. Jones und Mackay fanden, dass für diese Lösungen die molekulare Leitungsfähigkeit um 2,6 und 8,8 Prozent geringer war als das arithmetische Mittel. Wenn man annimmt, dass diese Daten für die Berechnung genügen, so ist es doch störend, nicht allein, dass die Schlussfolgerung, welche die Beobachter inbezug auf den Chromalaun machten, sich bewahrheitet zu haben scheint, während bei Kali-Alaun das Resultat dasselbe ist, wie wenn ein Doppelsalz in Lösung wäre.

Dieselben Beobachter fanden in den Bestandteilen der Mischung die Ionisations-Koeffizienten einer Reihe von Lösungen des Natrium-Aluminium-Alauns und ebenso die Unterschiede zwischen den beobachteten Leitungsfähigkeiten und denen der Volumen-Mittel der Alaunlösungen. Man hat die Unterschiede auf die Annahme zurückgeführt, dass bei der Verwendung dieses Alauns kein Doppelsalz in Lösung vorhanden sei, obgleich die Daten bedeutend weniger zufriedenstellend als die früheren waren, ist aber zu dem Endergebnis gekommen, dass bei einer in derselben Weise wie oben vorgenommenen Verdünnung das wirkliche Leitungsvermögen um 2 Prozent grösser sein müsste als das arithmetische Mittel. Diese besondere Lösung war nicht von Jones und Mackay geprüft worden, aber nach vorhandenen Beobachtungen wollte es scheinen, als ob das wirkliche Leitungsvermögen geringer als das arithmetische Mittel sei. Man fand aber, dass, während das Leitungsvermögen grösser sein müsste als das arithmetische Mittel, wenn kein Doppelsalz in Lösung wäre, dasselbe geringer war. Dies kann nur durch Zusammenlagerung einiger Moleküle herbeigeführt werden.

Um zu entscheiden, welches wohl die Ionisationskoeffizienten in der Lösung eines Doppelsalzes wären, wenn eine Zusammenlagerung der Moleküle nicht stattfände, liegt es bei dieser Untersuchung nahe, die Methode der Volumenmittel fallen zu lassen und statt dessen das Leitungsvermögen einer Lösung auszurechnen und dies Resultat mit der beobachteten Leitungsfähigkeit zu vergleichen.

Entsprechend der Dissoziationstheorie wird, wenn eine Lösung n_1, n_2 Grammäquivalente zweier Salze enthält, welche imstande sind, Doppelsalze zu bilden, ferner wenn α_1, α_2 die Ionisationskoeffizienten, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} das molekulare Leitungsvermögen bei absoluter Verdünnung sind, das Leitungsvermögen, wenn keine Doppelmoleküle gebildet werden, $\alpha_1 n_1 \mu_{\infty_1} + \alpha_2 n_2 \mu_{\infty_2}$ sein. Die Ausdrücke α und μ_∞, welche in dieser Formel vorkommen, lassen sich nur in ausserordentlich stark verdünnten Lösungen genau bestimmen, bei mässiger Verdünnung nur annähernd. Daher werden auch immer Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten der Leitungsfähigkeiten mässig starker Lösungen entstehen, selbst auch dann, wenn ein Doppelsalz als solches nicht vorhanden ist. Aber man kann sich Aufklärung über die Höhe der Differenz verschaffen, welche durch die Fehler bei der Bestimmung der Grössen α und μ_∞ entstanden ist, indem man beobachtete und angenommene Werte der Leitungsfähigkeiten einer genügenden Anzahl vermischter Salzlösungen vergleicht, welche Doppelsalze bilden. Nachdem dies geschehen, wird bei Doppelsalzen die Beobachtung bedeutend grösserer Unterschiede, weil solche durch die Gegenwart von Doppelmolekülen herbeigeführt werden, mehr oder weniger grosse Wahrscheinlichkeit für ihr Vorhandensein gewähren. Da wir diesen Weg einschlugen so möge vorausgeschickt werden, dass wi hierbei nicht auf der Dissoziationstheorie fussen, sondern auf der Verallgemeinerung, dass die mit Hülfe der Dissoziationstheorie vorgenommene Berechnung Lösungen kennzeichnet, welche kein Doppelsalz enthalten.

Wir haben schon einen gewissen Grad der Kenntnis über die Annäherung erworben, mit welcher das Leitungsvermögen von Lösungen, welche zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion enthalten, aber keine Doppelsalze bilden dürfen, sich berechnen lassen, das heisst, bei Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid, Kalium- und Bariumchloriden und Kalium- und Natriumsulfaten. In allen diesen Fällen hat man gefunden,

dass bis zu einer Konzentration von ungefähr 1 Grammäquivalent pro Liter das Leitungsvermögen genau so hoch sich berechnet, als es gemessen wurde.

Obgleich dieser Grad von Kenntnis nicht genügt, um eine hinreichende Grundlage für den vorliegenden Zweck zu gewähren, so hielt man es für gut, ausfindig zu machen, bis zu welchem Grade der Genauigkeit man das Leitungsvermögen eines Doppelsalzes berechnen könne, und hat das Doppelsulfat von Kalium und Kupfer gewählt. Da an anderer Stelle*) eine eingehende Besprechung der Versuche veröffentlicht ist, brauchen hier über die zur Anwendung gelangenden Methoden keine näheren Angaben gemacht zu werden. Folgender Auszug möge daher genügen: Das zur Herstellung der Lösung verwendete Wasser war sorgfältig gereinigt und sein Leitungsvermögen sorgfältig gemessen worden. Die Salze wurden als chemisch rein von dem Fabrikanten bezogen, mehrmals auskrystallisiert und dann geprüft. Das Doppelsalz wurde dadurch hergestellt, dass äquimolekulare Lösungen der Bestandteile gemischt und diese Mischung bei einer Temperatur von weniger als 70° eingedampft wurde. Nach dieser Vorbereitung wurde sie analysiert. Die Zusammensetzung der Lösung wurde durch Analyse von Normallösungen ermittelt, die man allmählich verdünnte. Die Herstellung und Beobachtung sämtlicher Lösungen geschah bei 180° C; sodass Kohlrauschs Ermittelungen über das molekulare Leitungsvermögen einfacher, unendlich verdünnter Lösungen bei den Berechnungen sich wohl gebrauchen liessen, ebenso wie seine Beobachtungen über mässige Konzentration sich als absolut zuverlässig benutzen liessen. Genügend genaue Dichtigkeitsuntersuchungen sowohl über die ganze Lösung wie über die Lösungen der Mischungsbestandteile wurden gemacht, um zu zeigen, dass sich beim Mischen der letzteren keine Volumenveränderung zeige, wenigstens nicht eine solche, dass bei der Berechnung darauf Rücksicht genommen werden müsste. Beim Messen der Leitungsfähigkeit wurde Kohlrauschs Telephon-Methode verwendet indem man dabei seine und anderer Beobachter Ermittelungen benutzte. Die Beobachtung der Leitungsfähigkeit mag vielleicht einen Fehler von etwa 0,25 Prozent enthalten. Die Ionisationskoeffizienten wurden durch das bereits geschilderte Verfahren ermittelt.

*) Anm.: Archibald, Trans. N. S. Inst Sci. IX. p. 307 (1897—98).

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen, welche an einfachen Lösungen angestellt sind, um die nötigen Daten zur Berechnung zu erhalten. Die Verdünnung wird in Litern pro Gramm-Aequivalent angegeben. Die Leitungsfähigkeiten sind die spezifisch molokularen Leitungsfähigkeiten (d. h. pro Gramm-Aequivalent) und sind durch 10^{-8} mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 10° C. angegeben.

$\frac{1}{2}$ K_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$		$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	
Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen
400,0	1173	400,0	852	100,0	684	20	784
333,3	1166	333,0	832	80,0	665	15,62	771
285,7	1158	285,7	812	66,66	647	12,50	753
250,0	1152	250,0	795	50,00	610	10,00	734
222,2	1146	222,2	778	40,00	582	7,047	663
200,0	1140	200,0	763	33,33	555	5,882	651
181,8	1134	181,8	749	25,00	520	5,313	648
166,6	1130	166,6	738	22.22	508	3,692	623
150,0	1124	150,0	726	20,00	500	2,918	598
133,3	1116	133,3	713	16,66	484,0	2,431	583
125,0	1112	125,0	704	13,33	463,0	2,022	562
110,1	1104	110,1	687	12,50	455,0	1,689	541
100,0	1097	100,0	676	10,00	430,4	1,408	521

$\frac{1}{2}$ K_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$		$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4	
Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen	Verdünnung	Molekulares Leitungsvermögen
80,0	1083	80,0	651	8,00	414,0	1,176	496
60,00	1062	60,00	616	6,666	400,0	1,016	478
50,00	1046	50,00	592,0	5,000	375,0	0,847	456
45,00	1037	45,00	579,0	4,000	354,5		
35,71	1015	35,71	545,5	3,333	341,0		
30,00	997	30,00	522,5	2,500	317,0		
25,00	978	25,00	497,0	2,222	309,0		
20,00	960	20,00	479,6	2,000	302,0		
16,66	945	16,66	465,8	1,666	290,5		
15,00	936	15,00	457,5	1,333	270,6		
13,33	925	13,33	447,0	1,176	260,8		
12,50	918	12,50	441,8	1,000	248,5		
11,01	905	11,01	431,7				
10,00	895	10,00	423,5				
8,00	872	8,00	403,2				
6,000	840	6,000	378,1				
5,000	824	5,000	359,5				
4,500	815	4,500	349,9				
3,571	792	3,571	329,0				
3,000	775	3,000	318,0				
2,500	756	2,500	304,5				
2,000	736	2,000	288,2				
1,500	709	1,500	268,3				
1,333	698	1,333	261,3				
1,101	679	1,101	249,8				
1,000	672	1,000	242,1				
,806	650	,651	209,8				
,773	647	,521	192,0				

Die folgende Tabelle enthält (1) die durch die Beobachtung erhaltenen Werte des Leitungsvermögens einer Reihe von Doppelsalzlosungen; (2) die beobachteten Werte für das Leitungsvermogen gleichwertiger Lösungen von Kalium und Kupfersulfaten, das heisst von Mischungen, welche dieselbe Zusammensetzung haben, wie die Lösungen von Doppelsalzen. Durch diese Beobachtungen sollte festgestellt werden, ob solche Mischungen identisch wären oder nicht, nämlich in Bezug auf ihren Gehalt an Doppelmolekülen, wie die entsprechenden Lösungen von Doppelsalzen; (3) die Werte für das Leitungsvermögen beider, berechnet auf Grund der Annahme, dass Doppelmoleküle vorhanden seien; (4) Die in Prozenten ausgedrücken Untersehiede zwischen den berechneten und beobaehteten Werten für Doppelsalzlösungen, und (5) die ähnlich ausgedrüekten Unterschiede zwischen dem Leitungsvermögen von Doppelsalzlösungen und gleichwertigen Mischungen. Konzentrationen sind durch Gramm-Aequivalente pro Liter ausgedrückt. Das Leitungsvermögen ist ein spezifisches und in Werten von 10^{8}mal dem Leitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° C. ausgedrückt.

Konzentration, Doppel-salzlösungen. $\frac{1}{2}$ Cu K_2 $(SO_4)_2$	Leitungsvermögen				
	Beobachtet		Berechnet	Unterschiede in Prozenten	
	Doppel-salzlösungen A.	Aequivalente Mischungen B.	C.	C—A	B—A
1,294	5,401	—	535,9	+ 6,38	—
1,000	423,5	425,7	447,0	+ 5,54	+ ,52
,909	394,4	396,3	414,8	+ 5,17	+ ,48
,7500	340,1	341,2	354,7	+ 4,29	+ ,32
,6666	310,5	311,6	322,4	+ 3,83	+ ,35
,5000	246,3	246,9	254,9	+ 3,49	+ ,24
,4000	205,9	206,4	212,3	+ 3,11	+ ,24
,3333	176,7	176,4	181,7	+ 2,83	— ,17
,2222	126,1	126,0	128,1	+ 1,59	— ,07
,1666	99,21	99,33	99,85	+ ,65	+ ,12
,1000	65,20	65,31	65,44	+ ,37	+ ,16
,0909	60,21	60,29	60,34	+ ,22	+ ,13
,0750	50,96	51,02	51,12	+ ,31	+ ,11
,0666	46,26	46,20	46,13	— ,20	— ,08
,05000	35,89	35,86	35,79	— ,28	— ,08
,04000	29,40	29,45	29,43	+ ,10	+ ,17
,03333	25,18	25,14	25,11	— ,28	— ,15
,02222	17,59	17,62	17,64	+ ,34	+ ,17
,01666	13,88	13,86	13,85	— ,22	— ,14
,01000	8,760	8,770	8,784	+ ,27	+ ,11
,00800	7,180	—	7,196	+ ,22	—
,00750	6,776	6,781	6,797	+ ,31	+ ,07
,00600	5,584	5,574	5,569	— ,26	— ,17
,00500	4,730	4,724	4,719	— ,23	— ,12

Aus der vorangehenden Tabelle geht hervor, dass für die Lösungen von Doppelsalz der Unterschied zwischen den berechneten und beobachteten Werten von 0,1 Grammäquivalent aufwärts den Beobachtungsfehler gering erscheinen lässt, da sie bei der Konzentrationseinheit die Grösse von 5,5 Prozent erreichen und die Leitungsfähigkeiten geringer sind, als sie es beim Vorhandensein von Doppelmolekülen sein würden. Es ist ferner klar, dass bei der Konzentrationseinheit das Leitungsvermögen der Doppelsalzlösungen geringer ist, als dasjenige der gleichwertigen Mischungen.

Um mit grösserer Sicherheit beurteilen zu können, ob die Unterschiede in obiger Tafel den annähernden Werten von d und μ_∞, welche bei der Berechnung zur Verwendung kamen, entsprachen, werden Beobachtungen über das Leitungsvermögen gleichgrosser Volumina äquimolekularer Lösungen eines jeden Bestandteils des oben genannten Doppelsalzes und anderer Sulfate gemacht; man löste Zinksulfatlösungen mit Lösungen von Kupfersulfat und Natriumsulfat mit solchen von Kaliumsulfat. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis:

Konzentration der Lösungsbestandteile	Leitungsvermögen der Mischung					
	$^1/_2$ $CuSO_4$ und $^1/_2$ $ZnSO_4$			$^1/_2$ K_2SO_4 und $^1/_2$ Na_2SO_4		
	Beobachtet	Berechnet	Unterschied in Prozenten	Beobachtet	Berechnet	Unterschied in Prozenten
1,000	245,4	245,1	— 0,12	568,5	570,0	+ 0,26
,909	. . . .	. . . .	. . . .	526,6	528,1	+ ,29
,850	215,3	215,6	+ ,13	452,8	451,9	— ,19
,750	199,7	199,4	— ,15	414,4	413,3	— ,26
,6666	. . .	. . .	. . .	324,6	323,8	— ,24
,6000	170,5	170,1	— ,23	267,2	267,7	+ ,19
,5000	147,5	147,5	+ ,12	147,3	147,1	— ,13
,4000	124,5	124,6	+ ,08	81,49	81,40	— ,11
,2000	73,20	73,30	+ ,13	66,70	66,82	+ ,18
,1000	42,83	42,76	— ,16	63,02	63,12	+ ,15
,0850	37,63	37,68	+ ,13	51,67	51,60	— ,13
,0800	. . .	. . .	. . .	43,51	43,48	— ,07
,0750	33,88	32,82	— ,17			
,0600	28,55	28,50	— ,17			
,0500	24,01	24,05	+ ,16			
,0400	20,36	20,32	— ,19			
,0200	12,05	12,03	— ,15			
,0125	7,830	7,837	+ ,08			

Bei beiden Mischungsarten sieht man deutlich, dass die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten sich innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers halten bis zu einer Konzentration von 1 Grammäquivalent pro Liter. Sie haben weder die bei Doppelsalzlösungen gefundenen hohen noch die um weniges geringeren Werte, welche man bei äquivalenten Mischungen fand.

Bei der Berechnung einer jeden dieser Mischungsreihen wurden natürlich Doppelsalzlösungen verwendet. Wenn daher die Unterschiede in diesem Falle den falschen Werten von α und μ_∞ entsprachen, durfen wir erwarten, ähnliche Unterschiede zu finden in wenigstens einer der letzten Mischungen, wenn vielleicht auch nicht so gross. Daher erscheint es wahrscheinlich, dass die in den Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen beobachteten Unterschiede nicht Fehlern in den Angaben für die Berechnung entsprechen.

Der Fall liegt so:

1. In allen bisher besprochenen Lösungen lässt sich das Leitungsvermögen der Lösungen, welche zwei Elektrolyte und ein gemeinsames Ion enthalten, vermittelst der Dissoziationstheorie berechnen bis zu einer Konzentration von etwa 1 Grammäquivalent pro Liter.

2. Das Leitungsvermögen von Doppelsulfaten des Kaliums und Kupfers lässt sich in ähnlicher Weise bis zu einer Konzentration von etwa 0,1 g berechnen und hat bei Konzentration 1 einen bedeutend geringeren Wert, als der durch die Annahme berechnete, dass Doppelmoleküle nicht vorhanden seien.

3. Das Leitungsvermögen äquimolekularer einfacher Lösungen von Zink- und Kupfersulfat und von Kalium- und Natriumsulfat lässt sich innerhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers bis zur Konzentrationseinheit berechnen.

4. Die Lösungen von Doppelsalz haben bei der Konzentrationseinheit eine bedeutend geringere Leitungsfähigkeit als die äquivalenten Mischungen.

5. Die Unterschiede zwischen beobachteten und berechneten Werten des Leitungsvermögens von Doppelsalzlösungen und äquivalenten Mischungen und zwischen den in diesen beiden Fällen beobachteten Werten sind solche, wie sie durch das Vorhandensein von Doppelmolekülen in beiden und in wenig grösserer Anzahl auch in den Doppelsalzlösungen wie in äquivalenten Mischungen würden bedingt werden.

Ein zusammenhängendes Studium des Vorhandenseins von Molekülkomplexen in

Lösungen verlangt die Anwendung anderer Verfahren sowohl wie Leitungsmethoden. Der Zweck, die Aufmerksamkeit auf den vorliegenden Artikel zu lenken, ergiebt sich aus dem wachsenden Nutzen der Leitungsmethoden und der Möglichkeit, das Leitungsvermögen von Lösungsmischungen zu berechnen mit Hülfe der Dissoziationstheorie für Fälle, in denen sich Komplexmoleküle nicht bilden.

REFERATE.

Fällung des Kupfers auf elektrischem Wege nach dem Dumoulinschen Verfahren (L'Industrie Electro-Chimique. III. 55.)

Gegenwärtig wird das Dumoulinsche Verfahren zur Herstellung von Kupferrohren und Platten in England von der Electrical Copper Company zu Widness ausgebeutet. Diese Gesellschaft ist Eigentümerin der Dumoulinschen Patente, die man, wie wir hören, nächstens auch in Frankreich ausbeuten will. Nach Herrn J. B. Kershaw umfasst die Einrichtung in Widness eine Dampfmaschine von 50 Pferden für die mechanischen Vorrichtungen und 5 Peachsche Dampfmaschinen von je 160 PS., mit denen unmittelbar 5 Cramptondynamos verkuppelt sind. Diese Gleichstromdynamos liefern jeder 1300 Ampère und 75 Volts. Es sind 30 Behälter zur Elektrolyse vorhanden; letztere sind aus Holz mit innerer Bleibelegung. Jeder Elektrolysator enthält eine drehbare Kathode, 12 Fuss lang und 16 Zoll im Durchmesser. Diese horizontal angeordnete Kathode wird nur zur Hälfte in den Elektrolyten getaucht. Letzterer enthält 40% Kupfersulfat und 7% freie Säure. Diese Lösung läuft aus einem Elektrolysator in den anderen, wird aber nach jedem Durchgange abfiltriert und gekühlt. Die Anoden sind unterhalb der Kathoden untergebracht. Sie sind in einem oder mehreren Stücken vorhanden und haben halbkreisförmige Gestalt, sodass die anodische Oberfläche parallel ist der eingetauchten kathodischen Oberfläche. Das auf der Kathode niedergeschlagene Kupfer wird dicht und kohärent gemacht, und zwar durch Reiben des Niederschlags mit langen Streifen von Schafleder, die oberhalb der Kathode aufgehängt sind. Diese Schaflederstreifen müssen sorgfältig entfaltet sein und sind ziemlich lang, so dass also ihr inneres Ende auf der Kathode ruht. Bei gewöhnlichem Gange gebraucht man 10 Stunden, um 44 Pfd. Kupfer zur Kathode niederzuschlagen und eine Röhre herzustellen, die 14 Unzen pro Quadratfuss wiegt. Die Stromdichte schwankt zwischen 35 bis 40 Ampère pro Quadratfuss. Die elektromotorische Kraft ist im Anfang 1,6 Volts, wächst aber unmerklich im Verhältnis, wie sich die Anode auflöst. Die Kupferröhren, die man so erhält, werden sofort gespalten und in Plättchen von 40 □-Fuss verwandelt. Die Einrichtung zu Widness kann 60 Platten pro Tag liefern. Die Produktion wird aber vergrössert werden, da man dort Elektrolysatoren zur Herstellung der Kupferröhren für Röhrenkessel aufstellt. Mit dem nach Dumoulinschem Verfahren erhaltenen Kupfer angestellten Versuche haben ergeben: Zug = 18½—24 Tons und Verlängerung = 28—30%.

Herstellung der Eisenlegierungen nach dem Heiblingschen Verfahren. (»L'Industrie Electro-Chimique«. III. 50.)

Das Heiblingsche Verfahren zur Herstellung von Eisenlegierungen besteht in der Reduktion passend gewählter Metalloxyde unter eine Schmelze von Kalk und Kohlenstoff. Man erhält also gleichzeitig eine Eisenlegierung und Kohlenstoffcalcium. Der Ofen hat zylindrische Form oder die Form eines abgestumpften Kegels und ist aus feuerfesten Steinen erbaut. Die Sohle ist beweglich und zwar aus Gusseisen und ruht auf einer zweiten, ebenfalls beweglichen, aber aus Kohlenziegeln bestehenden Sohle. Diese letztere wird mit dem negativen Pole einer Elektrizitätsquelle verbunden. Das zu reduzierende Gemisch von Erzen oder Metalloxyden wird mit so vielen Kohlenstoffatomen versetzt, als es Sauerstoffatome enthält. Das Schmelzmittel besteht aus einem Gemenge von gepulvertem Kalk mit wenigstens drei Atomen Kohlenstoff pro Molekülkalk. Um eine Legierung von der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten, muss man das Gewicht der ersten Herdsohle, deren Gusseisen sich vollständig mit den reduzierten Metallen verbindet, mit in Rechnung ziehen.

Um das Silicium zu entfernen, empfiehlt der Erfinder einen Zusatz von Flussspath zur Charge. Nach ihm sind die nachstehenden Reaktionen folgende: Die Oxyde werden reduziert und geben eine Legierung. Letztere löst Kohlenstoff auf, der wieder auf das Calcium einwirkt, das aus der Reduktion des Kalks entsteht und giebt Kohlenstoffcalcium. Da die geschmolzene Legierung schwerer ist als Kohlenstoffcalcium, so sammelt sich die Legierung regulinisch unter dem Kohlenstoffcalcium an, welche fast alles Silicium als Kohlenstoffsilicium enthält. Das Heiblingsche Verfahren hat bisher keine praktische Anwendung erfahren.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Galvanisches Element. v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. D. R. P. 106025.



Fig. 9.

Die mit depolarisierender Masse gefüllte und durch eine Isolationsschicht *f* abgeschlossene Kohlenelektrode steht auf einer aus schwer löslichen schwefelsauren Salzen mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Natron oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Schicht *d*, welche den Boden des Batteriegefässes bedeckt. In der Bodenschicht können zur Erhöhung der Wirksamkeit des Elementes metallische Einbettungen in Form von Platten, Spänen, Kugeln u. s. w. vorhanden sein. Die poröse Scheidewand *e*, auf welcher die Zinkelektrode *g* steht, trennt die Bodenschicht von dem die Elektroden umgebenden Elektrolyten. Derartige Elemente geben eine lange Zeit konstante Klemmenspannung von über 2 Volt.

Säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung der Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundärelementen. — Max Schneevogl in Berlin. D. R. P 106026. (Zusatz zum Patent 104104.)

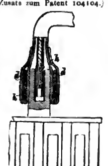


Fig. 10.

Die bei dem Hauptpatent zum Festklemmen der von dem Kabelende gelösten Umhüllung *h* zwecks Herstellung eines säuredichten Abschlusses benutzte Ueberfallmutter wird durch federnde Ringe *d* ersetzt, welche die elastische Hülle *h* gegen die geriffelte Aussenfläche des Ansatzes *e* pressen. Der äusserste Rand des umgebogenen Endes der Hülle *h* wird mit dieser oberhalb der Ringe zusammengeklebt, um die Ringe gegen den Angriff der Säure und das Herabfallen zu schützen.

Sammlerelektrode. — Alfred Henneton in Lille, Frankreich. D. R. P. 106027.

Die aus spiralförmig aufgerolltem Bleiband bestehende Elektrode unterscheidet sich von den bekannten Elektroden dieser Art dadurch, dass die einzelnen Lagen an den Stirnseiten in Richtung eines Durchmessers verlötet und dann mitsamt den Lötstreifen in der Richtung eines Radius aufgeschlitzt sind.

ALLGEMEINES.

Ueber Aluminium-Politur teilt die Zeitschrift »Alumin. World« folgendes mit: Glatte Flächen erhalten Politur, ganz so wie Messingflächen, durch Polierrot auf der Lederscheibe. In Amerika ist ein Poliermittel sehr beliebt, das aus 1 Teil Stearinsäure, 1 Teil Walkerde und 6 Teilen Trippel besteht; man benutzt es mittelst eines Leder- oder Lappenballens. Durch eine schnelllaufende Stahlkratzbürste kann man Sand-Gusswaren einen hohen Glanz erteilen und die durch zu heisses Metall hervorgebrachten gelben Streifen entfernen; grössere Glätte erzielt man durch feine Bürsten. Das rauhe, gekörnte Aeussere, welches die Gegenstände hierbei erhalten, bringt oft einen gefälligen Eindruck hervor. Zum Polieren von Hand wird als Schmiermittel eine Mischung von Vaselin mit Kerosinöl oder eine Lösung von 35 g Boraxpulver in 1 l heissem, mit einigen Tropfen Ammoniak versetztem Wasser gebraucht. An der Drehbank soll es von Vorteil sein, wenn der Polierer, um eine dauernde Schmierung zu erzielen, mit den Fingern seiner linken Hand ein mit genannter Mischung angefeuchtetes Stück Flanell gegen das zu polierende Stück drückt; letzteres bedarf des Schmierens umso mehr, je schneller gedreht wird. Sehr schöne Wirkungen sollen sich dadurch erzielen lassen, dass man den polierten Stempel prägt, welcher unpolierte Figuren im Relief zeigt. Die Reinigung von Fett und Schmutz geschieht am besten durch Eintauchen in Benzin. Um die dem Aluminium eigene, schön weisse Farbe hervortreten zu lassen, wird folgendes Verfahren angegeben: Man tauche das Aluminiumstück in eine starke Lösung von Aetznatron oder Aetzkali, bringe es darauf in ein Bad, das aus 2 Teilen konzentrierter Salpetersäure und 1 Teil konzentrierter Schwefelsäure besteht, dann in reine Salpetersäure und schliesslich in durch Wasser verdünnten Essig. Nach einem Abspülen durch Wasser trocknet man in heissen Sägespänen und poliert noch, soweit nötig, mit dem Polierstahl oder Blutstein.

Feilen mittelst Elektrizität zu schärfen, ist ein Verfahren, welches nach einer Mitteilung der »Schweiz. Zeitschr. für Metall- und Maschinen-Industrie« mit gutem Erfolge in England zur Anwendung gebracht worden sein soll. Die Feile wird bei diesem Verfahren zunächst mit einer Lösung von Soda in heissem Wasser gründlich gereinigt und dann in einem Bade von 40 T. Schwefelsäure und 1000 T. Wasser mit dem positiven Pole einer Stromquelle in Verbindung gebracht. Der negative Pol wird mit einer Spirale aus Kupferdraht verbunden, welche um die Feile herumläuft, ohne dieselbe zu berühren. Nach einer Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Feilen von etwa 10 Minuten Dauer wird bei genügender Intensität des Stromes der Schärfungsprozess beendigt sein. Die Feile wird dann aus dem Bade herausgenommen, gründlich abgewaschen und getrocknet.

Metallpulver von grosser Feinheit kann nach »Société civile d'études du syndicat de l'acier Gérard« erreicht werden, wenn man geschmolzenes Metall in dünner Schicht zwischen zwei nahegerückten Elektroden durchfallen lässt, durch welche ein Strom von geringer Spannung, aber grosser Dichte geschickt wird. Die Metallschicht wird dann in einen feinen Pulverregen aufgelöst; die Feinheit des Pulvers ist von der Temperatur des geschmolzenen Metalles abhängig. Verwendbar für die Gewinnung von Bleistaub zu Akkumulatorplatten; zur Ueberführung von flüssigem Eisen in Stahl.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Mulhall—Harper. Comparative Statistical Tables and Charts of the Commerce of the World. Compiled by William Harper. Philadelphia 1899. Commercial Museum.

Vigneron, E., ancien Professeur à l'École supérieure d'Electricité, Ingénieur au Service technique de la Cie. générale des Omnibus, et **Letheule, P.**, Ingénieur à la Cie. Thomson-Houston. — **Mesures électriques.** Essais de laboratoire. Petit in-8, avec 44 figures. Paris 1900. Gauthier-Villars, Editeur. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Broschiert 2,50 fr. — Kartoniert 3 fr.

Das Werk behandelt die Laboratoriums-Messungen; die Versuche sind in einem Anhange angeführt.

Die Verfasser sind bemüht, in diesem Werke alle ihre Erfahrungen, die der grösseren Anzahl der Elektrotechniker unbekannt sind, niederzulegen.

Ganz besonders ausführlich sind die Instrumente für die Schwingungen behandelt. Die Grundprinzipien aller Instrumente sind eingehend angegeben. Bei der Beschreibung haben sich die Verfasser befleissigt, die praktische Handhabung der einzelnen Teile, sowie die Berechnung der Genauigkeit der vorgenommenen Versuche zu erklären.

Rodet, Prof. J., Ingenieur des arts et manufactures. **Berechnung der Leitungen für Mehrphasenströme.** Autorisierte deutsche Uebersetzung von M. Lachmann, Ingenieur für elektrische Bahnen. Mit 22 Figuren. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis broschiert M. 2,75.

Arndt, Dr. Kurt. Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Berlin 1900. Verlag von Mayer & Müller. Preis M. —,80.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen:

Kl. 21. D. 9530. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Beleuchtungskörper. — Fritz Dannert, Berlin, Spenerstrasse.

Kl. 21. V. 3309. Elektrische Widerstände mit auf einzelnen Platten durch Emailie o. dgl. befestigten Widerstandselementen. — Eugen Vogel, Hamburg-Uhlenhorst.

Kl. 21. P. 10593. Verfahren zur Sicherung gegen die Entladung von Sammlerbatterien über eine zulässige Grenze hinaus. — Pope Manufacturing Company, Hartford, Connecticut. V. St. A.

Kl. 21. L. 13244. Sammlerelektrode. — Edwin Lyman Lobdell, Chicago, V. St. A.

Kl. 21. T. 6260. Sammlerelektrode. — Emil Topp, Berlin, Kleiststrasse 8.

Kl. 22. W. 14838. Verfahren zur Herstellung von Mineralfarben und Farblacken durch Elektrolyse. — Hermann C. Woltereck, New-York, 15/25 Whitehallstrasse. V. St. A.

Kl. 21. P. 10332. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. Charles Pollack, Frankfurt a. M., Mainzer Landstrasse 253, z. Zt. Yau, Frankr.

Kl. 21. P. 10850. Einbau von Sammlerelektroden in den Batteriebehälter unter Verwendung von Stützscheiben. — Ch. Pollack, Yau, Frankr.

Kl. 21. B. 24828. Erregerflüssigkeit für galvanische Elemente. — Henry Blumenberg jr., Wakefield. V. St. A.

Erteilungen:

Kl. 12. 109971. Verwendung von substanziell verschiedenen Elektroden bei elektrolytischen Prozessen. Dr. O. Strecker und Dr. H. Strecker, Köln.

Kl. 21. 110030. Schutzhülle für ausserhalb des Batteriegefässes regenerierte und mit dem Elektrolyten getränkte Elektroden. — H. Schloss, Berlin, Binnenstrasse 74.

Kl. 21. 110210. Primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen. — C. W. Jungner, Stockholm.

Kl. 21. 110228. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Schicht von Bleisuperoxyd auf Sammlerelektroden. — Dr. H. Beckmann, Witten, Ruhr.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 128664. Typensucher für Sammlerbatterien nach Art der gebräuchlichen Rechenschieber. Akkumulatoren-Fabrik, A.-G. Berlin.

Kl. 21. 128843. Akkumulator, bei welchem die mit vollen oder durchlochten Plantéplatten belegten Masseplatten, durch geeignete Isolation von einander getrennt, in eine Zelle eingebaut sind. Josef Gawron, Berlin, Barbarossastrasse 75.

Kl. 21. 128849. Akkumulator, bei welchem die gesamte wirksame Oberfläche der positiven Masseplatten-Elektroden mit durchbrochenen dünnen Plantéplatten belegt ist. Josef Gawron, Berlin, Barbarossastrasse 75.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 2. 1. Mai 1900.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT, DIE ERGEBNISSE DER ELEKTROLYSE IN LÖSUNGEN ZU BERECHNEN, DIE ZWEI ELEKTROLYTE MIT EINEM GEMEINSCHAFTLICHEN ION ENTHALTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Wenn man den elektrischen Strom durch eine Lösung schickt, die zwei Elektrolyte enthält, so wird er nach der Dissoziationstheorie der Elektrolyse zum Teil von den freien Ionen des einen und zum Teil von denen der anderen Elektrolyten geleitet. In welchem Masse dies von dem einen oder andern geschieht, hängt ab von der Anzahl der freien Ionen der bezüglichen Elektrolyten, die zugegen sind, und von ihren Geschwindigkeiten in der Richtung des Stroms. Man bezeichne nun mit N_1 N_2 die Anzahl der Grammäquivalente pro Volumeinheit in einer verdünnten Lösung, die zwei Elektrolyte, 1 und 2, enthält, die ein Ion, z. B. den elektropositiven Bestandteil, gemeinsam haben (natürlich kann man auch, mutatis mutandis, das Folgende auf den Fall übertragen, wo der elektropositive Bestandteil gemeinschaftlich ist), wobei vorausgesetzt wird, dass die beiden Elektrolyte nicht chemisch auf einander einwirken und keine Neigung zeigen, Verbindungen einzugehen. Man bezeichne ferner mit α_1 α_2 die Zersetzungskoeffizienten der bez. Elektrolyte, mit s den Querschnitt der elektrolytischen Zelle, durch welche der Strom geschickt wird, und zwar während der Zeit t, und endlich mit u_1 u_2 die Geschwindigkeiten der beiden elektropositiven Bestandteile. Dann sind $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,u_1$ und $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,u_2$ die Ausdrücke für die Anzahl Gramme des elektropositiven Bestandteils, die durch den Strom durch einen Querschnitt der Zelle umgesetzt sind. Wenn v die Geschwindigkeit des elektronegativen Bestandteils ist, so sind $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,v$, $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,v$ die Anzahl Gramme des ähnlich umgesetzten elektronegativen Bestandteils. Hieraus ergiebt sich für die Anzahl der entsprechenden Anzahl Gramme des elektropositiven Bestandteils, die ursprünglich an der Kathode erscheinen werden, der Ausdruck: $s\,t\,\alpha_1\,N_1\,(u_1 + v)$ und bez. $s\,t\,\alpha_2\,N_2\,(u_2 + v)$.

Von den in obigen Ausdrücken enthaltenen Grössen können s, t, N_1, N_2 bei allen Beobachtungen des Ganges der Elektrolyse von oben bezeichneten Lösungen bestimmt werden. Die Werte von α_1 und α_2 können im Falle solche Lösungen vorhanden sind,

ebenfalls bestimmt werden. Man muss aber die Lösung genügend verdünnen und ferner zuverlässige Angaben besitzen über die Aenderung des Leitungsvermögens einfacher Lösungen mit 1 und 2 mit der Konzentration. Die bereits früher beschriebene Methode ist mit Erfolg auf die Berechnung des Leitungsvermögens und anderer physikalischer Eigenschaften angewandt worden, und zwar nicht allein bei Lösungen, die zwei Elektrolyte enthielten, sondern die noch komplizierter waren.

Die Werte, welche die Geschwindigkeiten der Ionen in genügend verdünnter Lösung eines einzelnen Elektrolyten unter einem gegebenen Potentialwert haben werden, kann man bestimmen, wenn man zuverlässige Angaben über ihr Leitungsvermögen und ihre elektrolytische Zersetzung besitzt. Aber wie man diese Geschwindigkeiten nach der Dissoziationstheorie als geändert betrachten muss durch das Zugegensein eines anderen Elektrolyten in der Lösung, ist nicht bekannt. Wenn man daher die obigen Ausdrücke zur Berechnung des Betrags der durch den Strom umgesetzten Ionen verwenden will, so muss man zunächst eine Annahme machen und zwar über die Frage, wie die Ionengeschwindigkeiten in zusammengesetzter Lösung sich zu ihren bekannten Werten in einfachen Lösungen verhalten. Die Annahme wird dann durch einen Vergleich zwischen den berechneten und beobachteten Werten der umgesetzten Mengen von Ionen bewiesen.

Es scheint nun die Annahme natürlich, die auch allgemein verbreitet ist, dass in dem Falle verdünnter zusammengesetzter Lösungen die Ionengeschwindigkeiten jedes Elektrolyts direkt durch die Gegenwart eines oder mehrerer andern nicht beeinflusst wird. Aber selbst wenn das sicher ist, so entsteht doch die Frage: Sind die Geschwindigkeiten der Ionen der bez. Elektrolyte dieselben, wie sie a) in einfacher Lösung, sind, deren Konzentration gleich ist der Konzentration der zusammengesetzten Lösung bezogen auf die bez. Elektrolyte, oder b) wie sie in einfacher Lösung sind, die eine ionische Konzentration haben, die gleich der Konzentration der zusammengesetzten Lösung, bezogen auf die freien Ionen der in Betracht kommenden Elektrolyte? Es könnten sich noch andere Annahmen aufdrängen, aber diese scheinen am einleuchtendsten zu sein. Es ist zwecklos, von vornherein sie auf ihre Wahrscheinlichkeit zu prüfen, seit es möglich ist, sie am Prüfstein der Thatsachen zu erproben; ich muss aber doch noch einflechten, dass die letztere Annahme unwahrscheinlicher erschien, da sie sich mehr mit der Dissoziationstheorie deckt. Wenn nun als wahrscheinlich angenommen wird, dass die Geschwindigkeiten der freien Ione des Elektrolyts 1 in verdünnten Lösungen, die 1 und 2 enthalten, direkt durch die Anwesenheit von 2 unberührt bleiben, so würde es auch gleich wahrscheinlich erscheinen, dass sie auch durch die Gegenwart unzersetzter Moleküle von 1 nicht beeinflusst werden, sodass sie also abhängig sind lediglich von der Anzahl der freien Ionen von 1 in der Lösung, und dass sie folgerichtig so gross sein müssen wie in einer einfachen Lösung von 1, die dieselbe Anzahl freier Ionen pro Volumeinheit hat. Für ausserordentlich verdünnte Lösungen jedoch sind die beiden Annahmen nicht zu unterscheiden, und für stark verdünnte Lösungen können sie also beide fast dieselben Resultate geben.

Da die Ionengeschwindigkeiten einfacher Lösungen aus ihren Hittorfschen Transferenz-Zahlen berechnet werden können, so kann man die obigen Ausdrücke in bequemer Form überführen wie folgt: Wenn α der Zersetzungskoeffizient einer einfachen Lösung ist (wenn man die einfache Lösung nach einer der beiden oben erwähnten Annahmen betrachtet), u die Geschwindigkeit des elektropositiven Teils, v die Hittorfsche Transferenzzahl für den positiven Bestandteil, μ das äquivalente Leitungsvermögen, μ_∞ dasselbe Leitungsvermögen in unendlich verdünnter Lösung, P der Potentialwert und η das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs, so hat man:

$$u = \eta P v \mu \alpha = \eta P v \mu_\infty,$$

wenn die Lösung genügend verdünnt ist. Hieraus ergiebt sich die Anzahl der Grammäquivalente der bez. positiven Teile, die durch den Strom umgesetzt werden, gleich: $s t \eta P \alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}$ und $s t \eta P \alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}$. Hierin bedeuten: α_1 und α_2 die Zersetzungskoeffizienten der betr. Elektrolyte in der zusammengesetzten Lösung, μ_{∞_1} und μ_{∞_2} das äquivalente Leitungsvermögen in unendlicher Verdünnung, und zwar von einfachen Lösungen der betr. Elektrolyte, und endlich v_1 und v_2 die Transferenzzahlen der positiven Teile für die einfachen Lösungen von 1 und 2 bezw. die man mit Hülfe der obigen Annahmen bestimmt.

Mit Hülfe dieser Ausdrücke kann man sofort beweisen, dass die Ergebnisse der Elektrolyse verdünnter zusammengesetzter Lösungen berechnet werden können, und dass die oben gegebenen Annahmen anwendbar sind.

Zwei Untersuchungen, die neulich von Schrader und Hopfgartner veröffentlicht wurden, setzen uns in den Stand, eine Reihe solcher Beweise anzuwenden. Beide Beobachter studierten mehr oder weniger verdünnte wässerige Lösungen, die zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthielten, und messen in jedem Falle die Aenderungen, die infolge des Durchgangs des Stromes in dem Teile der die benachbarte Elektrode umgebenden Flüssigkeit und die Menge Silber, die in einem Voltameter ausgefällt wurde, durch welches man denselben Strom schickte. Sie bestimmten so die Mengen der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt wurden, und die totale Menge dieser Ionen, die anfänglich bei den Elektroden auftraten. Schraders Lösungen enthielten Kaliumjodid und -chlorid, ferner Schwefelsäure und Kupfersulfat, während Hopfgartner Chlornatrium und Salzsäure, sowie Bariumchlorid und Salzsäure untersuchte.

Keine von beiden Abhandlungen liefert aber alle für die vollständige Anwendung der oben gegebenen Ausdrücke erforderlichen Daten, da die Werte von s und P nicht beobachtet wurden. Man muss sich daher auf die Berechnung des Verhältnisses zwischen den Mengen der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt werden, beschränken. Man nenne es Transferenzverhältnis, und es wird offenbar durch den Ausdruck:

$$R = \frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}}{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}}$$

wiedergegeben. Aus demselben Grunde kann auch die Gesamtzahl äquivalenter Grammionen, die an den Elektroden auftreten, nicht berechnet werden. Man kann aber die beobachteten Werte der durch den Strom umgesetzten Mengen der verschiedenen Ionen benutzen, um eine partielle Berechnung der Gesamtzahl der äquivalenten Grammionen durchzuführen, die an den Elektroden erscheinen. Diese ist natürlich gleich der Anzahl der Grammäquivalente Silber, die im Voltameter gefällt wurden. Denn die Gesamtzahl der Gramme des elektropositiven Bestandteils z. B., die sich an der Kathode ausscheiden, wird sein:

$$Q = s\, t\, \eta\, P\, (\alpha_1 N_1 \mu_{\infty_1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty_2})$$
$$= s\, t\, \eta\, P \left(\frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty_1}}{v_1} + \frac{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty_2}}{v_2} \right)$$
$$= \frac{M_1}{v_1} + \frac{M_2}{v_2}$$

worin M_1 und M_2 die Anzahl Gramm des positiven Bestandteils bedeuten, die vom Strom umgesetzt werden. Wenn q, m_1 m_2 die entsprechenden Werte in Gramm sind von Q, M_1 M_2 und $\alpha, \alpha_1, \alpha_2$ die äquivalenten Gewichte von Silber und der verschiedenen Ionen von 1 und 2, so hat man:

$$q = \frac{\alpha\, m_1}{\alpha_1\, v_1} + \frac{\alpha\, m_2}{\alpha_2\, v_2}$$

Die Möglichkeit der Berechnung des Silberniederschlags q, mit Hülfe dieses Ausdrucks, kann nur als partieller Beweis für die Anwendbarkeit der Dissoziationstheorie und der besonderen Annahme gelten, welche die Werte von v_1 und v_2 bestimmt, aber dieser Beweis ist trotzdem bemerkenswert.

Die in den obigen Ausdrücken vorkommenden Werte der N und m werden von den oben erwähnten Beobachtern geliefert. Für die μ_∞ wurden Kohlrauschs Werte benutzt, nämlich: 1030 für Chlornatrium, 1150 für Chlorbarium, 3530 für Salzsäure, 1230 für Kaliumjodid und -chlorid, 3740 für Schwefelsäure und 1120 für Kupfersulfat, alle Werte ausgedrückt in Zahlen, die 10^{-8} mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0° C. Diese Werte gelten für 18°, und die Beobachtungen Hopfgartners wurden ungefähr bei dieser Temperatur angestellt. Schrader giebt die Temperatur nicht an, bei der er seine Beobachtungen anstellte, die er also bei der gewöhnlichen im Laboratorium herrschenden Temperatur, d. s. ungefähr 18° C., angestellt haben wird.

Für die Atomgewichtszahlen wurden folgende Werte benutzt: 107,94 für Silber, 23,06 für Natrium, 137 für Barium, 63,0 für Kupfer, 126,86 für Jod und 35,453 für Chlor.

Die Werte der α wurden nach der eben erwähnten Methode bestimmt; diese verlangt die Kenntnis des Leitungsvermögens hinreichend ausgedehnter Reihen einfacher Lösungen der verschiedenen Elektrolyte. Folgende bei 18° C angestellten Beobachtungen sind zuverlässig: Kohlrauschs Beobachtungen für alle diese Elektrolyte, die von Mc. Intosh für Natriumchlorid und Salzsäure, die von Mc. Kay für Natrium- und Bariumchlorid und die von Archibald für Natrium- und Kaliumchlorid und Kupfersulfat. Für die Chloride und Kupfersulfate sind daher genügend vollständige Angaben vorhanden, um die Konzentrationen von Ionen aufzufinden, die den Verdünnungs-

reihen der einfachen Lösungen entsprechen, ebenso kann man die Kurve zeichnerisch festlegen, welche die Konzentration der Verdünnung der Ionen bestimmt. Für Jodkalium Schwefelsäure waren die Daten etwas mager, aber sie lieferten doch eine genügende Zahl von Punkten, um zu zeigen, dass die Gestalt der Kurven den bez. Kurven für Chlorkalium und Kupfersulfat ähnlich war. Die Kurven wurden dementsprechend durch die wenigen bekannten Punkte derart eingetragen, dass sie diese Aehnlichkeit zum Ausdruck brachten, waren aber natürlich nicht so zuverlässig wie die anderen. Die α wurden aus den oben genannten Kurven nach dem bereits erwähnten Verfahren bestimmt. Es muss jedoch beachtet werden, dass diese Methode voraussetzt, dass der Festsetzungskoeffizient für eine einfache Lösung gleich ist dem Verhältnis des äquivalenten Leitungsvermögens zum äquivalenten Leitungsvermögen bei unendlicher Verdünnung; diese Annahme ist aber, streng genommen, nur für ausserordentliche Verdünnung gültig und unter der Voraussetzung, dass die Art und Weise der Zersetzung aller Moleküle jedes einzelnen Elektrolyten dieselbe und unabhängig von der Verdünnung ist.

Bei der Anwendung dieser Methode hatte der Verfasser vorausgesetzt, dass in allen Fällen die Lösungen nur Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthielten. In dem Falle der Schwefelsäure und des Kupfersulfats ist aber diese Annahme zweifelhaft. Denn 1. H_2SO_4 kann sich in H und HSO_4 als Ionen zersetzen, denn Ostwald hatte gefunden, dass er die Aenderung der Leitungsvermögen der Lösungen dieser Säure mit der Konzentration nur durch die Annahme erklären konnte, dass die Säure in Lösungen von starkem Gehalt sich in H und HSO_4 zersetzt, aber in H_2 und SO_4 nur bei genügend starker Verdünnung. In diesem Falle würde die Lösung zwei Elektrolyte mit keinem gemeinschaftlichen Ion enthalten, und ein drittes Ion, nämlich $Cu(HSO_4)_2$, das saure Kupfersulfat, könnte sich durch die Verbindung der freien Ione bilden. Dieses Salz ist in krystallinischer Form noch nicht erhalten worden, aber da die entsprechenden Salze von Zink, Magnesium, Mangan, Blei und anderen Metallen so erhalten worden sind, so ist es wahrscheinlich genug, dass es sich in der Lösung bilden könnte. Die oben erwähnte Methode, die Zersetzungskoeffizienten in zusammengesetzten Lösungen zu bestimmen, könnte auf eine derartige Lösung angewandt werden, wenn der Betrag der drei anwesenden Elektrolyte und die Aenderung des Leitungsvermögens einfacher Lösungen derselben mit der Konzentration bekannt wären. Da aber diese Nachrichten fehlen, so kann man sie nicht anwenden. 2. Die Schwefelsäure kann sich teils in H und HSO_4, teils aber auch in H_2 und SO_4 zersetzen, in welchem Falle wir eine noch kompliziertere Lösung haben würden, die man also unmöglich behandeln könnte. 3. Ganz unabhängig von der Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsäure können die unzersetzten Moleküle der Säure und des Salzes das saure Salz bilden, in welchem Falle man auch eine zusammengesetzte Lösung erhalten würde, die nicht behandelt werden könnte. Verfasser hat angenommen, dass sich die Säure in H_2 und SO_4 zersetzt, und dass sich kein saures Salz bildet, nicht etwa, weil er die andere Art der Zersetzung oder die Bildung des sauren Salzes für unwahrscheinlich hielt, sondern weil dies die einzige Annahme ist, für deren rechnerische Behandlung Daten vorhanden sind. Die Abweichung der Werte, die auf Grund dieser Annahme berechnet wurden, von den durch Beobachtung gewonnenen, kann uns möglicherweise Einsicht in die Zusammensetzung der Lösung gewähren.

Die Bestimmung der Werte der v v's erheischt die Kenntnis 1. der Werte der Transferenzzahlen für Reihen einfacher Lösungen der Elektrolyte und 2. der Konzentrationen der einfachen Lösungen, für die die Werte entsprechend den obigen Annahmen zu finden sind.

In dem Falle der Chloride von Natrium und Barium und der Salzsäure hat Hopfgartner Werte der Transferenzzahlen für eine Anzahl einfacher Lösungen von jedem gegeben. Auch waren die Werte aus Fitzpatricks und Kohlrauschs Tabelle für diese Elektrolyte brauchbar. Das aber Hopfgartners Werte gewonnen waren vermittelst Experiment mit denselben Lösungen, mit denen er seine elektrolytischen Versuche anstellte, und da sie gut miteinander übereinstimmen, besser wie die der erwähnten Tabellen, so hat Verfasser von diesen Werten allein Gebrauch gemacht. Für die Transferenzzahlen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid, Kupfersulfat und Schwefelsäure waren die einzigen verfügbaren Angaben die aus Kohlrauschs und Fitzpatricks Tabellen.

Die benutzten Beobachtungen waren folgende (Mac Gregor):

Tabelle I.

Konzentration gr. — äqui. Liter	Transferenzzahlen						
	für den positiven Bestandteil von					für den negativen von	
	NaCl	$\frac{1}{2}$ $BaCl_2$	HCl	$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$	$\frac{1}{2}$ H_2SO_4	KCl	KJ
0,05	—	—	—	—	—	0,509	—
0,1	0,383	0,421	0,833	0,36	0,79	0,507	—
0,2	0,378	0,408	0,836	{ 0,35 0,36	0,79	0,512	—
0,3	—	—	—	0,35	—	0,512	—
0,5	0,377	0,389	0,833	0,32	—	—	—
0,7	—	—	—	0,32	—	0,514	—
0,705	—	—	—	—	—	—	0,511
0,8	0,365	0,383	0,843	—	—	—	—
0,9	0,365	—	0,841	—	—	—	—
1,0	—	—	—	{ 0,30 0,31	0,83	—	—
1,5	—	—	—	{ 0,28 0,29	—	—	—
2,0	—	—	—	0,27	0,81	0,516	—
2,01	—	—	—	—	—	—	0,512

Die Transferenzzahlen für das eigentliche Ion einer Lösung von beliebig gegebener Konzentration wurden gefunden, indem man die zuverlässigen Werte als Abszissen, die Konzentration als Ordinaten eintrug und die zugehörige Kurve einzeichnete, aus der man dann die verlangte Transferenzzahl ablas. In dem Falle des Kaliumjodids benötigte dieses Verfahren eine umständliche Extrapolation. Da aber innerhalb der Konzentrationsweise, auf welche sich die verfügbaren Beobachtungen über dieses Salz beziehen, diese Kurve ähnlich ist der für Kaliumchlorid, so wurde die Extrapolation ausgeführt auf Grund der Annahme, dass diese Aehnlichkeit auch im weiteren Verlaufe erhalten bleiben würde. Diese Annahme wird zwar durch die allgemeine Aehnlichkeit in den Eigenschaften dieser beiden Elektrolyte gestützt, ist aber natürlich sehr zweifelhaft.

Die Konzentrationen der einfachen Lösungen, deren Transferenzzahlen benutzt werden sollten in den obigen Ausdrücken, wurden in jedem gegebenen Falle leicht bestimmt. Im Falle der Annahme a) waren die Konzentrationen N_1 und N_2 bez. In b) wurden α_1 und α_2 der Elektrolyte in der zusammengesetzten Lösung gefunden, N_1, N_2 waren bekannt, und so fand man die Anzahl äquivalenter Grammionen pro Volumeinheit, nämlich $\alpha_1 N_1$ und $\alpha_2 N_2$. Das sind die Werte der Konzentrationen, bezogen auf die Ionen der einfachen Lösungen, deren Transferenzzahlen gebraucht werden sollen. Die Konzentrationen dieser Lösungen wurden aus der für die Bestimmung der α's erforderlichen Kurven gewonnen.

Die Tabellen II und III enthalten die Daten für die Werte, die auf den oben erwähnten verschiedenen Wegen bestimmt wurden, wobei die Konzentrationen ausgedrückt wurden in Zahlen äquivalenter Grammmoleküle oder äquivalenter Grammionen, wie gerade der Fall liegt, pro Liter.

Da die Genauigkeit mancher Daten in obigen Tabellen von der der Zersetzungskoeffizienten der Elektrolyte in den verschiedenen zusammengesetzten Lösungen abhängt, so mag es angebracht erscheinen, bevor man weitergeht, zu entscheiden, welches Vertrauen man in die für die Koeffizienten erhaltenen Werte setzen darf. Man kann dies beweisen durch Anwendung des Gesetzes vom Zersetzungsgleichgewicht, dass nämlich die Häufigkeit, mit der sich Moleküle zersetzen, gleich sein muss der Häufigkeit, mit der sich freie Ionen wieder verbinden. Im Falle linärer Elektrolyte nimmt er, ausgedrückt in den oben angenommenen Bezeichnungen, folgende Gestalt an:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) N_1}, \quad C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_2) N_2},$$

worin C_1 und C_2 Konstanten bedeuten. Man muss aber im Sinne behalten, dass, da ähnlich berechnete Werte für die Gleichgewichtskonstanten für einfache Lösungen nur eine mehr oder weniger rohe Annäherung an die Konstante aufweisen, man für die zusammengesetzten Lösungen nicht mehr als nur angenäherte Konstanz erwarten kann.

Tabelle II.

Nummer der zusammengesetzten Lösung	Konzentration der zusammenges. Lösung bezogen auf		Zersetzungskoeffizienten in zusammenges. Lösungen von		Ionische Konzentration zusammenges. Lösungen bezogen auf freie Ionen von	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
1	0,1	0,9	0,6596	0,7892	0,0660	0,7103
2	0,2	0,8	0,6664	0,7909	0,1333	0,6327
3	0,5	0,5	0,6734	0,7986	0,3367	0,3993
4	0,8	0,2	0,6741	0,8036	0,5393	0,1607
5	0,9	0,1	0,6759	0,8061	0,6083	0,0806
	$\frac{1}{2} BaCl_2$	HCl	$\frac{1}{2} BaCl_2$	HCl	$\frac{1}{2} BaCl_2$	HCl
1	0,2	0,8	0,5409	0,7975	0,1082	0,6380
2	0,5	0,5	0,5508	0,8092	0,2754	0,4046
3	0,6677	0,3333	0,5603	0,8115	0,3736	0,2705
	KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl
1	0,02595	0,02571	0,9071	0,9020	0,02354	0,02319
2	0,03442	0,04748	0,8644	0,8583	0,02985	0,04075
3	0,03074	0,06176	0,8700	0,8611	0,02674	0,05318
4	0,01992	0,03720	0,8928	0,8822	0,01779	0,03282
	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	$\frac{1}{2} CuSO_4$	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	$\frac{1}{2} CuSO_4$	$\frac{1}{2} H_2SO_4$	$\frac{1}{2} CuSO_4$
1	0,04168	0,10446	0,5529	0,3318	0,02305	0,03466
2	0,02753	0,06618	0,5928	0,3776	0,01632	0,02499
3	0,05297	0,12607	0,5591	0,3156	0,02962	0,03978
4	0,09256	0,16702	0,6240	0,2808	0,05776	0,04690
5	0,13753	0,24899	0,6684	0,2445	0,09192	0,06086
6	0,19605	0,34673	0,6415	0,2225	0,12576	0,07714
7	0,06326	0,11087	0,5605	0,3114	0,03546	0,03453
8	0,07217	0,07135	0,5544	0,3276	0,04001	0,02337
9	0,15453	0,14727	0,6486	0,2525	0,10023	0,03719
10	0,18043	0,14830	0,6704	0,2349	0,12096	0,03493

Die Tabelle IV giebt die Werte der Gleichgewichtskonstanten, berechnet mit den Zersetzungskoeffizienten der Tabelle II, Kolumne (3) und (4), für die zwei Serien von Lösungen, die linäre Elektrolyte enthalten.

Die Lösungen, die Natriumchlorid und Salzsäure enthielten, hatten alle dieselbe Konzentration, ein Grammäquivalent pro Liter, und sind nach ihrer Konzentration bezogen auf das Natronsalz angeordnet, welche von 0,1 bis 0,9 Grammäquivalente pro Liter

Tabelle III.

Nummer der zusammengesetzten Lösungen	Konzentrative einfacher Lösungen mit ionischer Konzentration der Reihen (5) nnd (6) aul Tabelle II		Transferenzzahlen für den positiven Teil einfacher Lösungen mit den Konzentrationen der Kolumnen (1) und (2) von Tabelle II		Transferenzzahlen für den positiven Teil einfacher Lösungen mit den ionischen Konzentrationen der Kolumnen (5) und (6) auf Tabelle II	
	NaCl	HCl	NaCl	HCl	NaCl	HCl
1	0,076	0,885	0,3817	0,8424	0,3825	0,8424
2	0,165	0,774	0,3796	0,8408	0,3804	0,8403
3	0,450	0,464	0,3727	0,8362	0,3740	0,8358
4	0,774	0,179	0,3662	0,8343	0,3666	0,8342
5	0,892	0,0850	0,3640	0,8340	0,3640	0,8340
	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl	$^1/_2$ $BaCl_2$	HCl
1	0,152	0,781	0,4086	0,8408	0,4132	0,8405
2	0,433	0,473	0,3890	0,8362	0,3920	0,8360
3	0,611	0,305	0,3866	0,8350	0,3864	0,8350
	KI	KCl			KI	KCl
1	0,0222	0,0213	—	—	0,498	0,503
2	0,0326	0,0459	—	—	0,498	0,503
3	0,0289	0,0610	—	—	0,498	0,504
4	0,0164	0,0373	—	—	0,497	0,503
	$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$			$^1/_2$ H_2SO_4	$^1/_2$ $CuSO_4$
1	0,0357	0,0885	—	—	0,785	0,365
2	0,0220	0,0610	—	—	0,780	0,370
3	0,0474	0,1064	—	—	0,784	0,365
4	0,1053	0,1316	—	—	0,788	0,360
5	0,1515	0,1852	—	—	0,790	0,355
6	0,1961	0,2564	—	—	0,790	0,346
7	0,0588	0,0893	—	—	0,785	0,362
8	0,0685	0,0562	—	—	0,786	0,365
9	0,1639	0,0980	—	—	0,790	0,362
10	0,1905	0,0909	—	—	0,792	0,363

geordnet ist. Wie man für so starke Lösungen erwarten konnte, ändern sich die für C_1 und C_2 erhaltenen Werte mit der Konzentration bezogen auf die beiden Elektrolyte, aber die Aenderung ist so gering, dass die Fehler, die ihren Bestimmungen zur Last fallen, die Aenderung unregelmässig gestalten. Die Differenzen zwischen dem Mittelwert der Konstanten und der einzelnen Werte schwanken zwischen 0,2 bis 3,3 % und betragen meist weniger als 2,5 %. Wenn man aber bedenkt, dass ein in Prozenten gegebener Fehler in α_1 α_2 einen weit grösseren prozentualen Fehler in C_1 und C_2 hervorruft, so würde dieses Ergebnis zum Schlusse führen, dass man getrost grosses Vertrauen auf die Werte für α setzen darf, die für die Reihe von Lösungen erhalten wurden.

Die Lösungen von Kaliumjodid und -chlorid sind nach der totalen Konzentration angeordnet, die auch die Anordnung der Konzentration bezogen auf das Chlorid darstellt. Die Ordnung der Konzentration bezogen auf das Jodid ist 4, 1, 3, 2. Nummer 1 ist fast gleich konzentriert mit Rücksicht auf beide; die andern sind weniger konzentriert bezogen auf das Jodid als auf das Chlorid. Die totale Konzentration schwankt

von 0,05 bis 0,09 Grammäquivalenten pro Liter. Die Tabelle veranschaulicht eine Aenderung der berechneten Werte der Konstanten mit der totalen Konzentration, und da die totalen Konzentrationen von 1 und 4 nahezu dieselben sind, so veranschaulicht sie auch vielleicht eine Aenderung mit der relativen Konzentration. Die Aenderung der Konstanten ist grösser, als im Falle der früheren Serie der Lösungen. Die Daten

Tabelle IV.

Nummer der Lösung	Gleichgewichtskonstanten			
	C_1	Differenz vom Mittelwert in %	C_2	Differenz vom Mittelwert in %
	Lösungen, enthaltend NaCl (1) und 4Cl (2)			
1	1,504	1,1	2,906	0,6
2	1,530	2,9	2,897	0,2
3	1,518	2,1	2,918	1,0
4	1,448	2,6	2,864	0,9
5	1,437	3,3	2,864	0,9
	Lösungen die KJ (1) und HCl (2) enthielten			
1	0,466	0,4	0,430	0,7
4	0,423	9,6	0,379	12,5
2	0,449	4,1	0,427	1,4
3	0,534	14,1	0,495	14,1

für das Leitungsvermögen zur Bestimmung der α im Falle des Jodids waren so gering, dass man etwas anderes nicht erwarten konnte. Da die Differenzen zwischen 0,4 und 14,1 % schwanken, so können auf die α, die für diese Lösungen bestimmt wurden, nicht dasselbe Vertrauen gesetzt werden, als im Falle des Kochsalzes und der Salzsäure; da sie aber 14,1 % nicht überschreiten, so kann man sie wenigstens für etwas zuverlässig halten.

Für Chlorbarium- und Salzsäurelösungen nimmt der Gleichgewichtssatz die Gestalt an:

$$C_1 = \frac{\alpha_1 N_1 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)^2}{(1-\alpha_1) N_1}, \quad C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1-\alpha_2) N_2},$$

wo 1 und 2 bes. das Bariumsalz und Salzsäure bezeichnen, und wobei angenommen wird, dass sich $BaCl_2$ in Ba und Cl_2 zersetzt. Es folgen die berechneten Werte:

Tabelle V.

Lösungen von $BaCl_2$ und HCl.

Nummer der Lösung	Gleichgewichtskonstanten	
	C_1	C_2
1	0,656	2,939
2	0,567	2,884
3	0,529	2,788

Diese Lösungen sind von gleicher totaler Konzentration (1 Grammäquivalent pro Liter) und sind geordnet nach ihrer Konzentration bezogen auf Bariumchlorid. Die berechneten Werte zeigen beträchtliche Abweichung mit der relativen Konzentration; C_1 ist nämlich für Nummer 1 ungefähr 28 % grösser als für Nummer 3. Das ist aber nicht auf mangelhafte Daten zurückzuführen, sondern auf das Verhalten von Chlorbarium in Lösung. Denn im Falle einfacher Lösungen variieren die Gleichgewichtskonstanten für $BaCl_2$ mit der Konzentration ungefähr dreimal so stark als für Chlornatriumlösungen, und daher vermutet man, dass die Moleküle von $BaCl_2$ nicht in der oben angenommenen Weise zersetzt werden, sondern dass sich einige in BaCl und Cl zersetzen können. Wenn das in messbarer Weise eintritt, so wird das Verhältnis des äquivalenten Leitungsvermögens in endlicher und unendlicher Lösung nur ein ungenaues Mass für den Zersetzungskoeffizienten für eine einfache Lösung

darstellen, und die Werte für die Zersetzungskoeffizienten, die in obiger Weise bestimmt sind, werden auch nur ungenaue Annäherungen darstellen. Die Thatsache aber, dass Mc. Kay gefunden hat, dass das Leitungsvermögen von Lösungen, die $BaCl_2$ und N_1Cl aufgelöst enthalten, auf diese Weise berechenbar ist bis zur Konzentration 1 hinaus, scheint zu zeigen, dass die Zersetzung in BaCl und Cl nicht in irgend welchem grösseren Massstabe erfolgt. Nichtsdestoweniger müssen wir die Zersetzungskoeffizienten in diesem Falle nur als blosse Näherungswerte betrachten.

Für die Schwefelsäure und das Kupfersulfat werden die Ausdrücke für den Gleichgewichtssatz von der Art und Weise der Zersetzung der Säure abhängen, und davon, ob das saure Salz zugegen ist oder nicht.

Auf Grund der verlockenden obigen Annahme, dass sich die Säure in H_2 und SO_4 zersetzt, und dass das saure Salz nicht entsteht, nehmen sie folgende Formen an:

$$C_1 = \frac{(\alpha_1 N_1)^2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{(1 - \alpha_1) N_2},$$

$$C_2 = \frac{\alpha_2 N_2 (\alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2)}{2 (1 - \alpha_2 N_2)},$$

worin 1 und 2 bezw. die Säure und das Salz andeuten.

Tabelle VI.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$

Nummer der Lösung	C_1	C_2
2	0,00098	0,0125
1	0,00165	0,0143
3	0,00261	0,0160
7	0,00317	0,0158
4	0,01003	0,0204
5	0,0283	0,0247
6	0,0457	0,0290
8	0,00316	0,0154
9	0,0254	0,0232
10	0,0384	0,0240

Die Lösungen sind in 2 Reihen angeordnet: die der ersteren sind weniger, die der anderen mehr konzentriert bezogen auf die Säure als auf das Salz. In jeder Reihe sind sie angeordnet mit Rücksicht auf die Konzentration bezogen auf denjenigen Bestandteil, der in geringer Menge vorhanden ist, eine Anordnung, die also näherungsweise die Anordnung nach totaler Konzentration bedeutet. In der ersten Abteilung schwankt die totale Konzentration von 0,09 bis 0,54 und in der zweiten von 0,14 bis 0,33. Die Konzentration bezogen auf die Schwefelsäure schwankt von ungefähr 0,03 bis 0,2 Grammäquivalente pro Liter, und bezogen auf Kupfersulfat von 0,07 ungefähr bis 0,35.

Die berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten zeigen grosse Abweichungen, sodass es wohl angebracht erscheint, zu untersuchen, ob diese etwa auf die Bestimmungsmethode für die Zersetzungskoeffizienten zurückzuführen ist. Mit diesem Vorbehalt ist die folgende Tabelle aufgestellt, die die Gleichgewichtskonstanten für einfache Lösungen der beiden Elektrolyte enthält. Die für die Schwefelsäure sind berechnet worden auf Grund derselben Annahme über die Art der Zersetzung wie oben, und folglich ausgedrückt durch die Formeln:

$$C = \frac{\alpha^2 N^2}{1 - \alpha}, \quad C = \frac{\alpha^2 N}{2 (1 - \alpha)}$$

für Schwefelsäure und Kupfersulfat bezüglich.

Tabelle VIa.
Gleichgewichtskonstanten, einfache Lösungen.

H_2SO_4 H		$CuSO_4$ H	
Konzentration	Konstanten	Konzentration	Konstanten
0,03	0,000836	0,02	0,00592
0,5	0,00165	0,0667	0,00941
0,1	0,00386	0,1	0,01150
0,5	0,0665	0,5	0,02229

Es ist ersichtlich, dass die Werte der Gleichgewichtskonstanten für die zusammengesetzten Lösungen keine grösseren Abweichungen zeigen, als die für einfache Lösungen, dieselbe Konzentrationsweise hindurch. Die Abweichung der berechneten Werte im Falle der zusammengesetzten Lösung ist daher ziemlich offensichtlich zurückzuführen auf eine irrtümliche Annahme über die Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsäure.

Streng genommen haben natürlich Zersetzungskoeffizienten, die auf Grund einer irrtümlichen Annahme über die Art und Weise der Zersetzung bestimmt worden sind, keine endgültige physikalische Bedeutung. Aber die Annahme mag nicht so irrtümlich sein, um sie vollständig fehlerhaft zu machen; denn man sollte bedenken, dass trotzdem

die berechneten Werte für die Gleichgewichtskonstanten für Kupfersulfat sehr beträchtlich abweichen. Archibald hat nämlich gefunden, dass die nach obigem Verfahren bestimmten Zersetzungskoeffizienten genau genug sind, um das Leitungsvermögen von Lösungen mit Zink- und Kupfersulfat zu berechnen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler bis hinauf zu einer Konzentration von ungefähr 1 Grammäquivalent pro Liter. Ein entsprechender Beweis bei Lösungen, die Schwefelsäure enthalten, ist nicht angetreten worden. Es soll unten aber gezeigt werden — mit Hilfe der von Schrader über das Leitungsvermögen angestellten Beobachtungen — dass für die schwächeren der obigen zusammengesetzten Lösungen jedenfalls die berechneten und die beobachteten Werte für das Leitungsvermögen nicht so sehr von einander abweichen, um beweiskräftig dafür zu sein, dass man das Leitungsvermögen überhaupt nicht berechnen kann.

Demnach würde es scheinen, dass die Zersetzungskoeffizienten, obgleich sie vielleicht stark abweichen, genau genug sein mögen, um wenigstens roh das Silber-Niederschlag-Transferenzverhältnis und das Silber berechnen zu können, wenn keine andere Fehlerquelle dazu kommt. Da aber eine andere Fehlerquelle, nämlich die Bildung des sauren Sulfates, vermutet wird, so ist es möglich, dass ein Vergleich zwischen den beobachteten und berechneten Werten dazu beitragen kann, die Frage, ob es sich bildet, zu entscheiden. Trotz der fehlerhaften Natur der Zersetzungskoeffizienten hat daher Verfasser auch in diesem Falle die Bewegungen angestellt.

Lösungen von Kochsalz und Salzsäure.

Die Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses im Falle der Chlornatrium- und Salzsäurelösungen bildet den besten aller der Beweise, die Schraders und Hopfgartners Beobachtungen ermöglichen, von der Anwendbarkeit sowohl der Zersetzungstheorie und der beiden Annahmen über die Geschwindigkeiten der Ionen in zusammengesetzten Lösungen und zwar aus folgenden Gründen: (1) Der Ausdruck für das Transferenzverhältnis enthält die Zersetzungstheorie vollständig, der für den Silberniederschlag nur bei einem verhältnismässig unwichtigen Punkte. (2) Der Ausdruck für das Transferenzverhältnis enthält nur Quantitäten, die mit hoher Genauigkeit bestimmt werden können; der Silberniederschlag enthält dafür den Betrag der verschiedenen Ionen, die durch den Strom umgesetzt wurden, die aber notwendigerweise mit einem grossen möglichen Fehler behaftet sein können. (3) Hopfgartner machte Beobachtungen über fünf Lösungen dieser Elektrolyse von derselben totalen Konzentration, und über nur drei Lösungen von $BaCl_2$ und HCl, während Schrader Lösungen von derselben totalen Konzentration nicht trennte. So ermöglichen die Beobachtungen Hopfgartners über Lösungen von Kochsalz und Salzsäure eine Prüfung durch graphische Behandlung. (4) Die verfügbaren Daten sind für diese Elektrolyse befriedigender als für die anderen. (5) McIntosh hat nachgewiesen, dass man das Leitungsvermögen von Lösungen, die diese Elektrolyse enthalten und die dieselbe totale Konzentration wie die Hopfgartners haben, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler mit Hilfe der Dissoziationstheorie berechnen kann.

Verfasser giebt daher zuerst die Resultate der Versuche, das Transferenzverhältnis für diese Reihe von Lösungen zu geben. Sie sind in der folgenden Tabelle niedergelegt, worin das Transferenzverhältnis gleich ist dem Verhältnis der Zahl der Grammionen Natrium zur Zahl der Grammionen Wasser, die durch den Strom durch einen Zellenquerschnitt ausgetauscht worden sind.

Tabelle VII.
Lösungen von Na Cl und H Cl.

Nummer der zsg. Lösung	Transferenzverhältnis				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz	berechnet nach Annahme (b)	Differenz
1	0,01511	0,01228	— 0,00283	0,01230	— 0,00281
2	0,03142	0,02775	— 0,00367	0,02782	— 0,00360
3	0,1024	0,1097	+ 0,0073	0,1101	+ 0,0077
4	0,5336	0,4297	— 0,1039	0,4303	— 0,1033
5	0,9469	0,9610	+ 0,0141	0,9610	+ 0,0141

Die Differenzkolumnen der obigen Tafel zeigen, dass im Falle der beiden (a) Annahmen die Uebereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten völlig befriedigend ist. In beiden befriedigt die Zeichenverteilung der Differenzen, aber die negativen Differenzen sind etwas grösser als die positiven. Es ist offenbar im Falle der Annahme (1) die Uebereinstimmung etwas besser, als wenn man die Annahme (a) berücksichtigt, da die negativen Differenzen im ganzen kleiner sind und die positiven grösser. Das zeigt sich deutlich, wenn wir Kurven zeichnen, indem man die Werte für das Verhältnis des Betrags an Chlornatrium zum Betrage der Salzsäure in der Lösung als Ordinaten und die Werte des Transferenzverhältnisses als Abszissen einträgt. (Die nötige Skala ist so gross, dass eine Wiedergabe hierorts nicht möglich ist.) Man findet, dass die berechneten Werte auf einer wenig gekrümmten Kurve liegen. Die nach der zweiten Annahme konstruierte Kurve ist praktisch eine gerade, während die andere nach oben konvex ist, aber diese Konvexität ist grossenteils, wenn nicht gänzlich, der vierten Beobachtung zur Last zu legen, die nicht gut mit den übrigen übereinstimmen und wahrscheinlich mit einem groben Fehler behaftet ist. Darnach schiene also Annahme (b) wahrscheinlicher zu sein, als Annahme (a).

Wenn nun die Konvexität der Kurve als herrührend vom vierten beobachteten Werte betrachtet werden muss, so findet man, dass sie ein wenig steiler verläuft als die Kurve, die nach Annahme (a) verzeichnet wurde. Das kann herrühren (1) von Fehlern in den beobachteten Werten, zu deren Nachweis die Beobachtungen noch zu gering sind, oder (2) von Fehlern in den Daten der Berechnung, deren Grösse wir nicht abschätzen können, oder (3) von einem Fehler bei der Annahme über die Geschwindigkeit der Ionen.

Die beobachteten Werte sind Mittelwerte von zwei bis vier Bestimmungen, die bei derselben Lösung angestellt wurden, und die Mittelwerte differierten von den am meisten abweichenden Einzelwerten um 15, 5,2 %, 21, 9,7 und im Falle der Lösungen 1, 2, 3, 4, 5 bez. Sie haben daher einen niedrigen Grad der Genauigkeit, und eine grosse Zahl von Beobachtungen würde es benötigen, um uns in den Stand zu setzen, die Kurve der beobachteten Werte mit einigem Grade der Zuverlässigkeit zu zeichnen.

Die Daten für die Berechnung sind natürlich nicht genau, da schon oben von den Zersetzungskoeffizienten bewiesen wurde, dass sie dem Satze vom Gleichgewicht nicht streng Genüge leisteten, und dass die Bestimmung der Transferenzzahlen sehr beträchtlichen Beobachtungsfehlern unterworfen ist. Aber, wie oben festgestellt, Mc Jntosh hat gefunden, dass ähnlich bestimmte Zersetzungskoeffizienten genau genug waren, um die Berechnung des Leitungsvermögens zusammengesetzter Lösungen der obigen Salze von ebenso grosser Konzentration zu ermöglichen, und Hopfgartners Bestimmungen der Transferenzzahlen stimmen auf jeden Fall gut mit einander überein.

Die Annahme über die Ionengeschwindigkeiten, die das beste Resultat giebt, nämlich die, dass sie in einer zusammengesetzten Lösung dieselben sind, wie in einfachen, die zur Volumeinheit dieselbe Zahl freier Ionen enthält, wie zusammengesetzte Lösungen freie Ionen der betr. Elektrolyse enthält, ist zweifellos nur eine erste Annäherung. Man kann leicht bereits eine Wirkung erkennen, durch die das Zusammenwirken verschiedener positiver Bestandteile bei der Leitung wahrscheinlich genug berührt werden kann, nämlich die Entstehung einer mechanischen Reibung, die durch das Lösungsmittel vermittelt wird, und zwar zwischen den schnellen sich bewegenden Ionen und den langsamer wandernden Ionen, wodurch die ersteren aufgehalten, die letzteren beschleunigt werden. Es wird unten gezeigt werden, dass, wenn wirklich eine solche Wirkung erzielt wurde, man dann erwarten darf, dass die beobachteten Werte des Transferenzverhältnisses grösser sind als die berechneten, und dass die Kurve der beobachteten Werte steiler verläuft, als die Kurve der berechneten.

Worauf man aber auch immer das Fehlen vollständiger Uebereinstimmung zwischen der Kurve der beobachteten und berechneten Werte zurückführen mag, so kann man doch bei jeder Annahme den Schluss ziehen, dass bei den untersuchten Lösungen das Transferenzverhältnis berechnet werden kann, wenigstens annähernd und wahrscheinlich innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler, mit Hilfe der Dissoziationstheorie und einer der beiden Annahmen (a) und (b).

(Schluss folgt.)

PREISAUSSCHREIBEN AUF AKKUMULATOREN.

Von *C. Reimer.*

Vor kurzem ist seitens des französischen Automobilklubs ein Preisausschreiben auf Akkumulatoren für Automobilen erlassen worden, dessen interessante Resultate nun vorliegen. Ehe wir auf dieselben eingehen, seien noch die mustergiltigen Bedingungen wiedergegeben.

Die zur Konkurrenz eingelieferten Elemente mussten eine nutzbare Kapazität von 120 Ampèrestunden besitzen, während ihr Gewicht und ihre Grösse möglichst gering sein sollte. Da nun jede Batterie 5 Elemente haben muss, so darf kein Element mehr als 22 kg wiegen.

Die Ladung der Elemente durfte höchstens 8 Stunden in Anspruch nehmen, wobei der Strom am Anfang 30 Ampères, am Schluss 15 Ampères stark war.

Die Entladung war bei einem konstanten Strom von 24 Ampères in 5 Stunden vollendet, bei wechselnder Stromstärke wurde sie ein für allemal durch einen selbstthätigen Rheostaten bestimmt, der alle halbe Stunden dieselben Veränderungen wiederholte. Bei dieser letzteren Entladung wurde als Maximum eine Stromstärke von 100 Ampères erreicht.

Batterien, deren Potential-Differenz auf 17 Volt pro Element bei der Entladung sinkt, gelten als dienstuntauglich. Wir beschreiben nun die für die Versuche notwendigen Einrichtungen.

Die Batterieen sind alle auf Spannung geschaltet, doch kann jedes Element leicht ausgeschaltet werden. — Jede Batterie hat einen Wattmeter, die alle mit ihren starken und dünnen Drähten hintereinander geschaltet sind, doch sind die letzteren so eingerichtet, dass ein Nebenschluss an die Klemmen der entsprechenden Batterie vorhanden ist.

Ferner ist vorhanden ein Voltmeter, zur Ablesung der Potential-Differenz an den Klemmen, ein registrierendes Ampèremeter,

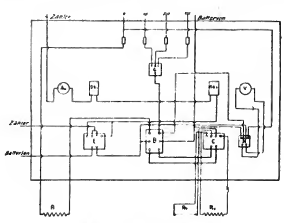


Fig. 11. Schema der Anordnung.

A (Fig. 11) ein Stromzeiger, zwei Coulombzähler K_1 und K_2 Fig. 11, mit den dicken Drähten der Wattmeter hintereinander geschaltet, und ein Stromwender, der gestattet, die sowohl bei der Ladung als auch der Entladung in Anspruch genommene Energiemenge zu bestimmen.

Das Schema, das Fig. 11 darstellt, zeigt die Anordnung der verschiedenen Umschalter auf der Tafel.

Mit Hilfe des Dreiwege-Umschalters *G* kann man leicht 1, 2 oder 3 Strombrücken einschalten. Durch den Umschalter *B* wird die Ladung oder Entladung der Batterieen

bewirkt; durch den Zweiwege-Umschalter *C* kann der Strom entweder bei konstanter Stromintensität in den metallischen Widerstand *Rc*, bei wechselnder in den selbstthätigen *Rv* geleitet werden, durch den Stromwender *E* kann die Stromrichtung in den Messinstrumenten gewendet werden. *R* ist der Ladungswiderstand, und schliesslich *V* ein Voltmeter, durch den man sich von der Stromrichtung überführen kann.

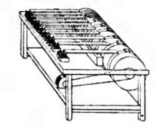


Fig. 12. Automatischer Entlader.

Der automatische Entlader besteht aus einem Zylinder, der aus einzelnen Holzscheiben zusammengesetzt ist, und die durch Blechplatten von einander getrennt sind. Die letzteren treten vor den Holzscheiben an einzelnen Teilen der Peripherie in verschiedenen Längen hervor. Das Ganze ruht auf einer einzigen Achse, die von einem kleinen Motor betrieben wird, so dass der Zylinder 30 Umdrehungen in 1 Minute macht.

Auf den hervorragenden Blechstückchen schleifen Federn, welche an ihrem entgegengesetzten Ende ein U-förmiges gebogenes Stück Eisen tragen (Fig. 12), dessen Arme in einen mit Quecksilber gefüllten Becher tauchen. Diese Brücke schliesst den Strom, der mit einem Widerstande, der 10 Ampère absorbiert, in Verbindung steht.

Die Widerstände bestehen aus je 2 Reihen hintereinander geschaltcter Glühlampen. Ein Ausschalter gestattet, eine der Reihen auszuschalten, so dass man nach Belieben z. B. eine Entladung von 10 oder 20 Batterieen ausführen kann.

Es wurden 23 Batterieen zu dem Wettstreite angemeldet, doch nahmen nur 16 an den Versuchen teil, die alle Blei-Batterieen waren. Die Gewichte der Batterieen waren verhältnismässg höher als wie diejenigen, welche die Fabrikanten für Automobile herstellen. Dies kommt daher, dass das Wettbewerb-Ausschreiben auf die Dauerhaftigkeit grössten Wert legte, und diese auf Kosten des Gewichts erhöht wurde.

Bei der Prüfung der Zahlen, welche bei der Entladung mit variabler Stromstärke erhalten wurden, scheint sich zu ergeben, dass die Zellen parallel geschaltet werden müssen, sobald man grosse Stromintensitäten erzielen möchte; auch ist dies bereits von Automobil-Konstrukteuren angewendet worden. Es wird dadurch der eintretende Stillstand vermieden, welcher bei starker Stromabgabe bei hintereinander geschalteten Batterieen äusserst unangenehm ist. Die Versuche zeigten auch, dass gegen Ende der Entladung mit variabler Stromstärke ein bedeutender Niedergang der

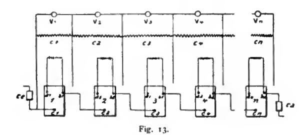


Fig. 13.

Spannung eintrat, trotzdem die Kapazität wohl noch 120 Ampèrestunden betrug.

Die Erschütterungen der Strasse wurden künstlich durch einen Apparat hervorgerufen. Dieser besteht im wesentlichen aus einem mit Blei gedeckten Wagen, dessen Räder auf beweglichen, mit Vorsprüngen versehenen Walzen ruhen, die wieder durch einen Elektromotor betrieben werden. Auf diesen Wagen wurden die Batterieen gestellt.

Die Versuche mit diesem Apparat lieferten keine sicheren Resultate, da er nicht ganz fehlerfrei arbeitete, was sehr zu bedauern ist, da es von grossem Interesse gewesen wäre zu wissen, welche Einflüsse die Erschütterungen auf die Batterie eines Motorwagens haben. Bei diesen Versuchen, bei denen noch 7 Batterieen wegen Untauglichkeit ausgeschieden wurden, zeigte sich, dass die Elemente bei Entladung mit wechselnder Stromstärke stark abgenutzt werden.

Die Messungen bei den Entladungen wurden mit sehr feinen Apparaten vorgenommen, die von Firmen leihweise überlassen wurden.

Bei der Entladung mit konstantem Strom musste die Stromstärke 24 Ampère betragen, was eine Stromlieferungsdauer von 5 Stunden, der normalen Dauer bei Wagenbatterieen, entspricht.

Bei der Entladung mit variablem Strom wird die Stromstärke durch Ein- und Ausschalten von Glühlampen, die als Widerstände funktionieren, reguliert. Diese Regulierung war sehr mühsam, da die Spannung besonders gegen Ende der Entladung entsprechend dem gelieferten Strombetrage sehr verschieden ist, doch gelang es im allgemeinen, den Strom zu regeln.

Die Ergebnisse dieses Akkumulatoren-Wettbewerbes liegen nunmehr vor:

Die Proben fanden in Zeiträumen von sechs Tagen getrennt durch einen Ruhetag statt. Einen Tag in jeder Woche wurden die Batterieen mit 24 Ampère ohne Erschütterungen durch fünf Stunden entladen. Wenn die Spannung der Batterie während dieser Versuche unter 8,5 Volt sank, wurde sie ausgeschaltet. Bei einer viermaligen Ausschaltung wurde die Batterie vom weiteren Wettbewerbe vollständig ausgeschlossen.

Während fünf anderen Tagen wurden die Batterieen vermittels eines automatischen Apparates durch fünf Stunden Erschütterungen ausgesetzt, die denen möglichst ähnlich sind, welchen sie auf den verkehrenden Wagen unterliegen. Während dieser Zeit wurden die Batterieen mittels eines Kommutators durch zehn aufeinanderfolgende, je 20 Minuten währende Reihen von äusserst veränderlichen Entladungen unterworfen, und zwar gelangten Stromstärken von 20 bis 100 Ampère, jedoch nicht in arithmetischer Reihenfolge, zur Anwendung. Jede dieser Entladungsreihen, welche 20 Minuten währte, entspricht einer Inanspruchnahme von zwölf Ampèrestunden. Diese Entladungen wurden nach Ruhepausen von zehn Minuten zehnmal wiederholt.

Die Erprobungen dauerten grundsätzlich so lange, bis alle Batterieen dienstunfähig geworden. Indessen werden diese Erprobungen binnen sechs Monaten beendet sein.

Angemeldet wurden 23 Batterieen von 18 Bewerbern; zum Wettbewerbe wurden jedoch wegen Nichterfüllung verschiedener Bestimmungen nur 17 Batterieen zugelassen; da ferner ein Bewerber noch vor Eröffnung der Versuche zurücktrat, verblieben 16 Batterieen im Wettbewerbe.

Verschiedene Ursachen, namentlich Verzögerungen in der Herstellung der erforderlichen Räumlichkeiten, ferner des Apparates für die veränderlichen Entladungen (trépidateur) u. s. w. gestatteten, die Eröffnung des Wettbewerbes erst am 3. Juni 1899 vorzunehmen, an welchem Tage die erste offizielle Ladung stattfand. Da für die Dauer des Wettbewerbes sechs Monate in Aussicht genommen waren, so erfolgte die letzte Entladung am 2. Dezember 1899. Wie aus der beigefügten Tabelle zu entnehmen ist, hat eine bedeutende Zahl der Batterieen den strengen Anforderungen des Wettbewerbes nicht genügt. Fast die Hälfte derselben ist bereits im zweiten Monate vom weiteren Wettbewerbe ausgeschlossen worden, darunter leider auch die von österreichischen Bewerbern eingesandten Batterieen. Angesichts dieses ungünstigen Erfolges hat die Kommission beschlossen, jene Batterieen in den engeren Wettbewerb einzubeziehen, welche mindestens 60 Entladungen vor ihrer vollständigen Ausschliessung vom Wettbewerbe erfahren hatten. Es sind dies die Batterieen:

1 F Metaux	71	10 O Blot Fulmen	132
2 L Pollak	76	11 N Fulmen	98
3 K Tudor	135	12 H Phenix	102
7 T Pescetto	128	22 S Pope	135

Die rechts stehenden Zahlen geben die Anzahl der Entladungen an. Von allen diesen Batterieen erscheint wieder die 22 S Pope die widerstandsfähigste zu sein, da dieselbe überhaupt nur dreimal, und zwar das erste Mal erst am 18. November aus dem Stromkreise ausgeschieden worden war. Auch ist deren mittlerer Wirkungsgrad mit 70% der höchst erreichte.

Nummer und Buchstabe		Name der Wettbewerber	Die Batterieen wurden aus dem Stromkreise ausgeschieden am				Wirkungsgrade der Batterieen in den einzelnen Monaten						Anzahl der Entladungen der Batterieen	Mittlerer Wirkungsgrad der Batterieen
							Juni	Juli	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.		
1	F	Société anonyme pour le travail électrique des métaux, Paris	12./VIII.	19./VIII.	2./IX.	9./IX.	73,4	72,5	38,9	35,6	—	—	**71**	56
2	L	Compagnie générale électrique, Nancy, Plaques Pollak	19./VIII.	26./VIII.	2./IX.	9./IX.	60,6	65,1	55,7	52,0	—	—	**76**	59,5
3	K	Société Tudor, Paris, Bruxelles, London	12./VIII.	16./IX.	23./IX.	**18./XI.**	65,0	65,8	60,2	52,2	60,0	56,8	**135**	60,0
4	C	Société Belge, Tudor	8./VII.	15./VII.	22./VII.	29./VII.	56,0	30,2	—	—	—	—	32	—
7	T	Società italiana di elettricità gia à Cruto, Plaques Pescetto	14./X.	21./X.	11./XI.	**18./XI.**	56,3	59,7	61,5	59,1	54,5	50,9	**128**	57,0
8	Q	Lagarde, Paris	1./VII.	8./VII.	15./VII.	22./VII.	69,7	38,1	—	—	—	—	36	—
9	E	Wuste & Rupprecht, Baden bei Wien	17./VI.	24./VI.	1./VII.	8./VII.	36,6	22,2	—	—	—	—	16	—
10	O	Compagnie des accumulateurs électriques Blot Paris, Blot Fulmen	21./X.	28./X.	4./XI.	**11./XI.**	73,0	74,1	72,9	70,2	62,0	55,8	**132**	68,0
11	N	Société de l'accumulateur Fulmen, Clichy	15./VII.	16./IX.	23./IX.	30./IX.	75,0	68,3	65,9	56,7	—	—	**98**	66,0
12	H	Société d'études des accumulateurs Phénix, Levallois*)	7./X.	12./X.	—	—	61,9	69,9	68,9	67,5	51,5	—	**102**	66,0
13	I	Société d'études des accumulateurs Phénix, Levallois	8./VII.	15./VII.	29./VII.	5./VIII.	58,2	26,5	—	—	—	—	30	—
17	P	Société des soudières électriques Gavet-Clavaux (Isères)	15./VII.	22./VII.	29./VII.	5./VIII	57,5	42,8	—	—	—	—	53	—
18	J	Franz Heimel, Wien	17./VI.	15./VII.	22./VII.	29./VII.	44,1	47,6	—	—	—	—	41	—
19	M	W. Pope and Son, Slough (England), Plaques Sherrin, Pautiers frères, Angoulême	1./VII.	8./VII.	15./VII.	22./VII.	70,1	42,0	—	—	—	—	39	—
22	S	W. Pope and Son, Slough (England), Plaques Sherrin	**18./XI.**	**25./XI.**	**2./XII.**	—	62,5	71,0	71,5	72,7	71,5	70,8	**135**	70,0
23	B	Franz Heimel, Wien	17./VI.	1./VII.	8./VII.	15./VII.	35,5	9,8	—	—	—	—	12	—

*) Diese Batterie ist am 12. Oktober vom Erschütterungsapparat heruntergefallen.

ELEKTROLYTISCHE ZERSTÖRUNG VON WASSER- UND GASRÖHREN.

Wir brachten im Jahrgang V. S. 223 unserer Zeitschrift eine Abhandlung von J. A. Fleming über die elektrolytische Zerstörung von Wasser- und Gasröhren, welche die Befürchtung nahe legt, dass die gleiche Gefahr bei uns in Deutschland besteht. »Kraft und Licht« teilt hierzu mit, dass dem nicht so ist, da der Bau von elektrischen Strassenbahnen bei uns bei weitem sorgfältiger erfolgt, wie in Amerika, doch obgleich dadurch diese Gefahr bei uns auf ein Minimum reduziert ist, kann sie bei minderer Sorgfalt beim Bau der elektrischen Strassenbahnen den gleichen Umfang wie in Amerika annehmen. Von diesen Gesichtspunkten geleitet, hat der Verein der Gas- und Wasserfachmänner und der Elektrotechnische Verein Kommissionen zum Studium dieser Frage eingesetzt, die teilweise ihre Arbeiten beendet, jedoch noch nicht veröffentlicht haben. Einstweilen liegt nur der Bericht vor, den der Redakteur der »E. T. Z.« Herr Julius H. West bei Einsetzung der letzteren Kommission erstattete und der folgendermassen lautet:

Vor ein paar Jahren wurde in unserm Verein gelegentlich einer Diskussion die Frage erörtert, ob die elektrischen Bahnen, wie sie hier zu Lande ausgeführt werden, Veranlassung geben können zur Zerstörung von Gas- und Wasserrohren und anderen Metallkonstruktionen in der Erde. Es wurde bei jener Gelegenheit namentlich hingewiesen auf die Verhältnisse in Amerika und betont, dass eine Zerstörung hier nicht zu befürchten sei, weil im allgemeinen die Bahnen und namentlich die Rückleitungen sorgfältiger ausgeführt werden, als es in Amerika für lange Zeit der Fall war. Die Klagen von dort sind aber auch jetzt noch nicht verstummt. Fortwährend erfährt man aus Amerika von ganz erheblichen Beschädigungen der Wasser- und Gasrohre. In den Zeitschriften finden sich sehr oft Abbildungen von angefressenen Rohren; die Löcher erscheinen so gross, dass man die ganze Hand hineinstecken kann. Diese Verhältnisse haben natürlich die Gas- und Wasserfachmänner hier zu Lande sehr beunruhigt, auf deren Versammlung wiederholt die Befürchtung ausgesprochen worden ist, dass ihr Besitztum in der Erde im Laufe von wenigen Jahren in den Städten, wo elektrische Bahnen gebaut sind, vollständig zerstört werden könne. Obwohl der Ansicht, dass eine Gefahr hier zu Lande nicht besteht, nahm ich doch in diesem Frühjahr Veranlassung, im technischen Ausschuss unseres Vereins anzuregen, dass eine Kommission niedergesetzt werde zur Prüfung der Frage, ob bei der Ausführung der Bahnen, wie sie bei uns üblich ist, eine Gefahr für Gas- und Wasserrohre bestehe, und, falls diese Frage bejaht werden müsste, zu prüfen, welche Mittel zu ergreifen seien, um die Gefahr abzuwenden. Der technische Ausschuss stimmte meinem Vorschlage bei. Es wurde eine Kommission niedergesetzt; die Berliner Herren dieser Kommission arbeiteten zunächst einen Fragebogen aus, der an die Besitzer von elektrischen Strassenbahnen in deutschen Städten verschickt werden soll, um in erster Linie zu erfahren, ob irgendwo Störungen vorgekommen sind. Ein anderer Fragebogen, der sich auf wenige Fragen beschränkt, soll an die Besitzer der Gas- und Wasserwerke verschickt werden. Es handelt sich dabei zunächst darum, zu ermitteln, ob Beschädigungen, d. h. wirkliche elektrolytische Zersetzungen von Rohren, vorgekommen sind, und, wenn das bejaht wird, festzustellen, ob die Zerstörungen thatsächlich auf die elektrischen Bahnen zurückzuführen sind. Denn es ist ja sehr leicht möglich, dass die elektrolytischen Zersetzungen durch andere elektrische Ströme bewirkt sind, z. B. dadurch, dass in der Erde galvanische Elemente sich bilden durch Berührung verschiedener Metalle. Sollte aber nachgewiesen werden, dass die Störungen auf Bahnrückströmen beruhen, dann würde zu prüfen sein, welche Mittel ergriffen werden könnten, um die Erdrückströme derart herabzumindern, dass eine Gefährdung nicht mehr besteht. Es wird sich zunächst darum handeln, ein Mass festzusetzen in erster Linie für den zulässigen Spannungsabfall in den Schienen und weiter für die zulässige maximale Stromdichte in der Erde. Im letzten Herbst und in diesem Frühjahr sind in England namentlich von Fleming eingehende Untersuchungen angestellt worden über die Frage, wie gross die zulässige Spannung sein darf, ohne dass eine Zerstörung von Gas- und Wasserrohren, die tiefer in der Erde liegen, eintreten kann. Die Resultate sind im »Electrician« und auch

in der »E. T. Z.« kurz mitgeteilt worden, sind aber etwas unsicher insofern, als sie nicht übereinstimmen mit dem, was andere Experimentatoren gefunden haben. Fleming bezeichet einne Spannung von maximal 4,5 Volt gegen Erde als zulässig. Die Zahl ist aber von verschiedenen anderen Seiten sehr stark angezweifelt worden, indem behauptet wurde, dass eine Zersetzung der Gasrohre schon eintreten könnte, wenn die Schiene eine Spannung von über 2 Volt aufweise. Andererseits gestatten die englischen Vorschriften bis zu 7 Volt Spannung in den Schienen. Diese Frage werden wir zu klären haben, indem wir eine kleinere Kommission einsetzen, die direkt Versuche und wenn möglich Messungen in Verbindung mit einer bestehenden Anlage anstellt. Es wird nicht leicht sein, der Sache ordentlich auf den Grund zu kommen, weil die verschiedenen Interessenten, die in Frage kommen, wohl sehr ungern die nötigen Angaben machen werden, z. B. die elektrischen Bahnen, weil sie eventuell befürchten können, dadurch sich Verpflichtungen aufzuladen. Immerhin ist die Sache von solcher Bedeutung, dass wir geglaubt haben, ruhig anfangen zu müssen, indem wir uns der Hoffnung hingaben, dass der Elektrotechnische Verein, wenn er mit seiner Autorität hinter den Bestrebungen der Kommission stände, dazu beitragen würde, dass die Frage vollständig geklärt wird. Es ist das ja für die Elektrotechnik von ganz erheblicher Bedeutung; denn wenn die elektrischen Bahnen im Laufe von kurzer Zeit belastet werden mit der Ersetzung von zerstörten Metallkonstruktionen in der Erde, so würde das natürlich auch auf die ganze Elektrotechnik zurückwirken. Wir haben uns, um leichter zum Ziele zu kommen, mit dem Verein Deutscher Strassen- und Kleinbahnverwaltungen in Hamburg in Verbindung gesetzt und haben den Verein gebeten, bei seinen Mitgliedern dahin zu wirken, dass unsere Fragen recht ausführlich beantwortet werden. Im Namen der Kommission möchte ich die Herren Mitglieder unseres Vereins, die imstande sind, zur Klärung der Frage beizutragen, namentlich durch Beantwortung der Fragebogen, bitten, dahin zu wirken, dass die Antworten möglichst zahlreich und ausführlich eingehen.

Das ist im wesentlichen das, was ich in diesem Augenblick über die Arbeiten der Kommission sagen kann. Die Fragebogen sind schon verschickt und wir hoffen jetzt, dass uns Material genug eingeht, um ein erfolgreiches Arbeiten der Kommission zu ermöglichen.

DIE STARKSTROMANLAGE IM ELEKTROCHEMISCHEN LABORATORIUM DES ZÜRICHER POLYTECHNIKUMS.

Für die Vornahme elektrochemischer Versuche besass das eidgenössische Polytechnikum in Zürich bis vor kurzem nur einige bescheidene Einrichtungen im Chemiegebäude: eine kleine Gleichstromdynamo und zwei kleine Akkumulatorenbatterien mit den dazu gehörigen Apparaten. Die Einrichtungen genügten den Anordnungen, welche die heutige Entwickelung der Elektrochemie zu stellen berechtigt ist, seit längerer Zeit nicht mehr, und es hat daher der schweizerische Schulrat in Würdigung der Bedeutung, welche der Verwendung des elektrischen Starkstromes für chemische Zwecke zukommt und in der Zukunft noch zukommen wird, im vorigen Jahre die nötigen Mittel für die Herstellung einer grösseren Anlage bewilligt, welche im Laufe des letzten Sommersemesters ausgeführt worden ist.

Bezüglich der Anordnung der Anlage war die Aufgabe gestellt, eine Einrichtung zu schaffen, welche gestattet, möglichst grosse Ströme von verschiedenen niederen Spannungen in Form von Wechselstrom oder Gleichstrom oder auch von beiden Stromarten zugleich zu erzeugen. Da für eine eigene grössere Anlage mit Dampfmaschine oder Gasmotor kein geeigneter Raum vorhanden war und andererseits der unregelmässige Gebrauch der Anlage in Bezug auf Personal und Unterhalt mancherlei Unbequemlichkeit mit sich gebracht hätte, so entschloss man sich zum Bezuge der elektrischen Energie aus dem städtischen Elek-

trizitätswerke, welches Einphasen-Wechselstrom von 2000 Volt Spannung bei 50 Perioden in der Sekunde erzeugt. Dieser Strom wird einem Transformator von 30 KW Leistungsfähigkeit zugeführt, dessen sekundäre Wickelung vier Abteilungen enthält, die entweder alle vier oder zu dreien hintereinander oder zu zweien in Serie oder endlich alle vier parallel geschaltet werden können. Durch diese Schaltungsarten erhält man Wechselströme von 50 Volt und 600 Ampère, von 37,5 Volt und 800 Ampère, von 25 Volt und 1200 Ampère und endlich von 12,5 Volt und 2400 Ampère. Der Transformator ist ferner so konstruiert, dass er dauernd eine Ueberlastung von 10 % und eine kurze Ueberlastung bis 50 % ertragen kann. Der Nutzeffekt bei voller Belastung beträgt 96 %.

Die Umwandlung des Wechselstroms in Gleichstrom erfolgt mittels eines rotierenden Umformers von gleichfalls 30 KW Leistung. Derselbe zeigt die Anordnung einer Gleichstrommaschine mit Nutenanker; der Kollektor der Gleichstromseite besteht aus Lamellen von hartgezogenem Kupfer, die unter Kohlenbürsten laufen. Der Umformer ist sechspolig und macht 1000 Umdrehungen in der Minute. Auf die Gleichstromseite giebt er dauernd bis zu 4000 Ampère bei 75 Volt ab, wobei sein Nutzeffekt 87 % beträgt. Für ganz kurze Zeit kann er, ohne aus dem Tritt zu fallen, bis auf die doppelte Stromstärke beansprucht werden. Der Umformer kann nicht von selbst angehen, und es ist daher, mit der Achse um 90° verstellt, ein kleiner asynchroner Einphasenmotor aufgestellt, der an Stelle der Riemenscheibe eine Friktionsscheibe mit Lederbesatz trägt. Er steht auf einem beweglichen Rost, mittels dessen einerseits seine Scheibe mehr oder weniger stark gegen die grosse Friktionsscheibe des Umformers angepresst und andererseits das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen dem Motor und dem Umformer nach und nach so geändert werden kann, dass der letztere auf die vorgeschriebene Umdrehungszahl von 1000 in der Minute kommt. Das Eintreten des Synchronismus zwischen dem Umformer- und dem Transformatorenstrom wird in bekannter Weise mittels zweier Phasenlampen festgestellt. Sobald der Umformer synchron läuft, wird der asynchrone Motor abgestellt.

Besondere Erwähnung verdient noch die Einrichtung im grossen Laboratorium, wo die Abnahmestellen für Gleichstrom und Wechselstrom unmittelbar nebeneinander eingerichtet sind. Es hat sich nämlich für gewisse Gleichstromversuche als zweckmässig erwiesen, den betreffenden Ofen zuerst mittels Wechselstrom anzuwärmen und dann den Versuch mit Gleichstrom durchzuführen. Es ist dies nun in einfacher Weise möglich durch Verwendung eines unter der Gleichstromschalttafel befindlichen doppelpoligen Handumschalters. Es ist ferner beabsichtigt, die vorhandene Akkumulatorenbatterie von 12 Elementen durch eine grössere zu ersetzen, wodurch es möglich sein wird, den Umformer von der geladenen Batterie aus als Gleichstrommotor anlaufen zu lassen.

Die Anlage ist von den Herren Prof. W. Wyssling und Prof. Dr. Lorenz projektiert und unter der Leitung derselben von der Elektrizitäts-Gesellschaft Alioth in Münchenstein-Basel ausgeführt worden.

REFERATE.

Elektrischer Widerstand von Graphit- und Thongemengen. (Dr. J. A. Fleming. Elektrot. Anz. nach Electrician 70. 2059.)

Zur weiteren Erforschung der Beobachtung, dass eine Mischung von Reissblei und Thon oder von Graphit und feuerfestem Thon resp. Kaolin bei guter Mischung und entsprechendem Brennen ein Material von hohem Widerstand und grosser Haltbarkeit liefert, wandte sich der Verfasser an Fabrikanten von Schmelztiegeln, an James C. Waterhouse, Wakefield. Derselbe fertigte Stäbe mit einem Durchmesser von 12,7 mm und einer Länge von 152 mm oder 203 mm, welche aus Graphit oder Reissblei mit einem verschiedenen Prozentsatz feuerfesten Thones vermischt angefertigt und darauf gebrannt wurden. Der Widerstand der verschiedenen Mischungen wurde dann durch Messen der Dimensionen des Stabes und durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes festgestellt. Die Enden der Stäbe liess man entweder auf galvanischem Wege mit einer Kappe überziehen und hierauf verzinnen, oder mit Messingklammern resp. Drahtspiralhaltern versehen. Durch Veränderung des Prozentgehalts der einzelnen Bestandteile konnte jeder beliebige Widerstand innerhalb sehr weiter Grenzen erzielt

werden. Das Emissions- und Streuungsvermögen dieser Stäbe bestimmte man in der Weise, dass man den Strom feststellte, welcher die Stäbe beim Hindurchfliessen durch dieselben auf eine verschiedene Temperatur erwärmte. Ausserdem hatte Fleming noch andere, von den Handelschemikern J. J. Greffin & Sons hergestellte Stäbe geprobt und mit den mit den vorigen Stäben erzielten Resultaten verglichen. Einige Resultate sind in den Tabellen wiedergegeben.

Im Nachstehenden sind noch einige von Fleming gesammelte Daten über den Widerstand und das Stromleitungsvermögen von Bogenlampen-Kohlenstiften hinzugefügt.

Ein Kohlenstift mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 20 cm besass einen Widerstand von 1 Ohm und war zu heiss, um beim Durchfliessen eines Stromes von 10 Ampère mit der blossen Hand berührt werden zu können. Derselbe ertrug 5 Ampère leicht, der spezifische Widerstand belief sich auf $5{,}6 \times 10^6$ C. G. S.-Einheiten, seine Oberfläche auf 95 cm^2 oder rund 100 cm^2. Bei einer Stromstärke von Ampère war die von demselben aufgezehrte Energie 25 Watt oder 0,25 Watt auf 1 cm^2; bei einer Stromstärke von 10 Ampère belief sich dieser Energieverbrauch auf 100 Watt = 1 Watt auf 1 cm^2.

Eine Dochtkohle mit einer Länge von 14 cm und einem Durchmesser von 1,42 cm hat einen Widerstand von 0,126 Ohm; der Widerstand ist daher 14×10^6 C. G. S.-Einheiten, daher kann der spezifische Widerstand von Bogenlichtkohlen von 4×10^6 bis 14×10 C. G. S.-Einheiten oder von 4000 Mikrohm pro 1 cm^3 bis 14000 Mikrohm schwanken. Ein Bogenlampenstift guter Qualität, 1,2 cm stark und 20 cm lang, mit einem spezifischen Widerstand von 4×10^6 C. G. S.-Einheiten zeigte einen Widerstand von 0,071 Ohm. Es ist daher möglich, einen Kohlenstift aus einem Gemisch von Graphit und Thon herzustellen, dessen spezifischer Widerstand 10000 bis 30000 mal so gross als derjenige einer gewöhnlichen Bogenlampenkohle ist.

Spezifischer elektrischer Widerstand von aus Thon und Graphit hergestellten Stäben von James C. Waterhouse, Wakefield.

A. 50 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten*) = p pro cm^3
1,30	1,47	139×10^6
1,27	1,24	112×10^6
1,30	1,42	135×10^6
1,29	1,37	128×10^6
1,28	1,37	126×10^6
1,28	1,18	108×10^6
	Im Mittel .	125×10^6

*) Centimeter-Gramm-Sekunden-System.

Bei 50 pCt. Graphit ist p = 125×10^6 C. G. S.; dies entspricht einem spez. Widerstand, welcher 28 mal so gross als derjenige einer guten Bogenlampenkohle ist.

B. 45 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,21	1,7	146×10^6
1,20	1,79	145×10^6
1,20	1,642	133×10^6
1,20	1,655	134×10^6
1,20	1,768	143×10^6
1,23	1,89	160×10^6
	Im Mittel .	143×10^6

Bei 45 pCt. Kohlenstoff ist p = 143×10^6 C. G. S.

C. 40 pCt. Kohlenstoff (Graphit), 7 Stabe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,21	1,5	123×10^6
1,24	1,352	117×10^6
1,22	1,465	122×10^6
1,21	1,525	125×10^6
1,22	1,458	122×10^6
1,25	1,548	135×10^6
1,22	1,564	131×10^6
	Im Mittel .	125×10^6

Bei 40 pCt. Kohlenstoff ist p = 125×10^6 C. G. S.

D. 30 pCt. Kohlenstoff, 6 Stäbe, 14 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm^3
1,2	3,561	288×10^6
1,2	3,645	294×10^6
1,2	3,660	296×10^6
1,21	3,668	301×10^6
1,26	4,029	323×10^6
1,2	4,395	355×10^6
	Im Mittel .	309×10^6

Bei 30 pCt. Kohlenstoff ist p = 309×10 C. G. S.

E. 10 pCt. Graphit, 7 Stäbe, 20 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm³
1,2	494	$27\,664 \times 10^6$
1,2	403	$22\,568 \times 11^6$
1,2	853	$47\,768 \times 10^6$
1,2	570	$31\,920 \times 10^6$
1,2	573	$32\,088 \times 10^6$
1,2	700	$39\,200 \times 10^6$
1,2	477	$26\,712 \times 10^6$

F. 15 pCt. Graphit, 7 Stäbe, 20 cm lang.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm³
1,2	850	$47\,600 \times 10^6$
1,2	770	$43\,120 \times 10^6$
1,2	2630	$147\,280 \times 10^6$
1,2	603	$33\,768 \times 10^6$
1,2	1710	$95\,760 \times 10^6$
1,2	1950	$109\,200 \times 10^6$
1,2	1900	$106\,400 \times 10^6$

Zu bemerken ist, dass der Widerstand der Stäbe mit 10 und 15 pCt. Graphit sehr verschieden ist. Dies ist der unvollkommenen Mischung der Bestandteile bei Verwendung eines geringen Prozentsatzes von Graphit zuzuschreiben.

G. Spezifischer elektrischer Widerstand von Griffins

aus einem Gemisch von Graphit und Thon hergestellten Stäben. Länge 14 cm.

Durchmesser cm	Widerstand Ohm	Widerstand in C. G. S.-Einheiten pro cm³	Prozentgehalt an Kohlenstoff.
1,36	0,755	78×10^6	50
1,36	0,683	75×10^6	50
1,33	0,590	58×10^6	53,5
1,33	0,603	59×10^6	53,5
1,33	0,603	59×10^6	54,8
1,33	0,631	62×10^6	54,8
1,35	0,483	49×10^6	55
1,33	0,4809	47×10^6	55

Man ersieht aus Vorstehendem, dass der Widerstand der Griffinschen Stäbe aus einem 50 prozentigen Gemisch von Graphit und Thon mit demjenigen der entsprechenden Waterhouseschen Stäbe von demselben Prozentsatz nicht übereinstimmt. Nachstehende Tabelle, welche im Jahre 1893 zusammengestellt ist, enthält eine summarische Uebersicht dieser Resultate nebst anderen Mischungen von Reissblei und Thon.

Experimente mit Graphit- und Thon-Widerständen.

Klasse	Graphit pCt.	Ampère	Klemmenspannung Volt	Durch Streuung verbrauchte Watt	Anzahl Watt auf 1 cm² Oberfläche	Oberfläche cm²	Widerstand (heiss) Ohm	Widerstand (kalt) Ohm	Erhöhung der Temperatur Grad	Temperaturkoeffizient
A	51	2,3	28	64,4	0,139	468,0	12,17	12,79	50	0,08
B	44	1,84	33	60,72	0,14	437,8	17,93	18,95	50	0,09
C	40	2,14	20	42,8	0,159	269,3	9,35	10,17	57,2	0,14
D	31	1,4	52	72,8	0,166	437,8	37,14	39,85	59,7	0,12
E	50	3,5	21	73,5	0,117	627,5	6,0	6,45	52,7	0,11

Neue Verfahren in der Zuckerindustrie. (L'Industrie Electro-Chimique. III. S. 51.)

Bekanntlich muss man bei der Zuckerfabrikation dafür Sorge tragen, dass Säuren und frei werdender Sauerstoff auf den Zucker nicht einwirken. Was nun die schwefligsauer gemachten und der Elektrolyse unterworfenen Zuckerlösungen anlangt, so bildet der frei werdende Wasserstoff die Hydroverbindung der schwefligen Säure, die ein energisches Reduktionsmittel für organische Substanzen darstellt. Sind dagegen Basen zugegen vor der Schwefelung, so können zwei Fälle eintreten: Die schweflige Säure ist in solcher Menge in der Flüssigkeit enthalten, dass sie mit den Basen Monosulfite bilden kann, dann wird der elektrische Strom die Sulfite schon in Sulfate verwandeln. Ist aber die schweflige Säure in genügendem Verhältnisse vorhanden, um wenigstens das Bisulfit der Basen bilden zu können, so zersetzt der Strom die Bisulfite in abasische Hydrosulfite, ebenso energisch wirken, wie die Säure selbst.

Demnach muss man zunächst die schweflige Säure in Ueberschuss anwenden, und zwar muss man wenigstens zwei Aequivalente Säure auf ein Aequivalent freie Base haben. Die Hydrosulfite verwandeln sich in Sulfite und zerstören die organischen Substanzen. Gegen das Ende

der Operation werden aber alle Sulfite in Sulfate verwandelt, und die Flüssigkeit ist so, wie sie sein muss.

Um nun den Prozess in obiger Weise in die Wege zu leiten, ist folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man benutzt einen Apparat, der Aehnlichkeit mit einem Osmogen hat. In den Kammern, welche durch Pergamentpapier oder andere Scheidewände gebildet werden, bringt man abwechselnd positive und negative Elektroden an. In den Kathodenkammern lässt man die geschwefelte Flüssigkeit von oben nach unten laufen, und zwar aus einem Ausguss in eine Rinne. In den Anodenkammern zirkuliert ebenso basisches Wasser, um, wie weiter unten gezeigt werden wird, das Leitungsvermögen zu heben und die chemische Wirkung zu beschleunigen.

Dank dieser Anordnung wird die Säure der negativen Kammern in den positiven Kammern zersetzt, und die Zuckerflüssigkeit befindet sich nur in Gegenwart von Basen, die durch Dialyse in Freiheit gesetzt wurden, oder in Gegenwart von schwefliger Säure, die die organischen Substanzen zersetzt. Der Sauerstoff verbleibt mit den Säuren an der Anode. Man braucht daher keine Zersetzung des Zuckers zu befürchten.

Als Elektroden kann man für die Anode irgend einen Leiter wählen, Kohle oder Metall. Als Kathode kann man aber nur Kohle verwenden, die auf die Hydrosulfite reagiert. Die gewöhnlichen Metalle, Zink, Kupfer, Eisen, Blei, werden gleichmässig angegriffen und bilden mit der Zuckerlösung Verbindungen, die man unter allen Umständen vermeiden muss. Zinn kann verwandt werden, denn die einzigen möglicherweise entstehenden Verbindungen sind die Alkalistannate, die sich in unlösliche Zinnsäure zersetzen. Auch kann unlöslicher Schwefel entstehen.

Die verwandte Base zeigt Baryt, und zwar nimmt man lieber deshalb Baryt als Strontium oder Kalk, weil Baryt sich mit den organischen Substanzen und mit der schwefligen Säure der Sulfite zu unlöslichen Verbindungen verbindet, die sich absetzen.

Gerben von Häuten auf elektrischem Wege.

(Die Elektrizität 1900. V.)

Bei den bisher bekannt gewordenen elektrischen Gerbverfahren bediente man sich entweder des Gleichstromes oder des Wechselstromes bei parallel oder senkrecht oder willkürlich zur Hautebene stehender Stromrichtung. Daher liess man den Strom entweder konstant oder intermittierend wirken.

Dabei ergab sich bei der Anwendung von Gleichstrom eine sehr nachteilige Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure, welche die günstigen Wirkungen, welche der elektrische Strom ausübt, wieder aufhebt. Bei der Anwendung von Wechselströmen, wo dieser Uebelstand der Zersetzung der Gerbsäure fortfiel, konnte man nicht gut ohne Benutzung sehr starker Brühen auskommen, was die Oekonomie des Verfahrens beeinträchtigte.

Ein dem Herrn Dr. Zerener in Berlin patentiertes Verfahren zum Gerben von Häuten auf elektrischem Wege, welches auf der Anwendung von Gleichstrom beruht, sucht die Mängel der bisher bekannt gewordenen elektrischen Gerbverfahren auf folgende Weise zu beseitigen:

Der Gleichstrom wird nicht, wie bisher üblich war, dauernd in derselben Richtung durch die Gerbbottiche geschickt, sondern die Richtung des Gleichstromes wird periodisch umgekehrt, wobei aber der Strom in bekannter Weise stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet bleibt. Durch die periodische Umkehrung des Gleichstromes wird nicht nur der Mangel der bekannten Gleichstromverfahren, nämlich die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure vermieden, sondern es wird auch eine wesentliche Beschleunigung des Gerbprozesses erzielt.

Der Unterschied von Wechselstrom und Gleichstrom ist bekannt. Unter Wechselstrom versteht man einen solchen, der stetigen Schwankungen zwischen einem Minimum und einem Maximum unterworfen ist, während man Gleichstrom als gerade gerichteten Wechselstrom definiert. Um aber den Wechselstrom von dem Gleichstrom mit wechselnder Stromrichtung für den Zweck der bestimmten Umgrenzung der vorliegenden Erfindung technisch schärfer zu unterscheiden, mag noch Folgendes hervorgehoben werden.

Obwohl man in neuester Zeit bei Wechselströmen mit der Zahl der Stromwechsel hier und da erheblich herabgegangen ist, so ist doch nicht bekannt geworden, dass Wechselströme mit weniger als 600 Wechseln in der Minute gewerbliche Verwertung gefunden haben. Man kann daher den Begriff des Wechselstromes, wie derselbe der Technik geläufig ist, so festlegen, dass damit ein Strom bezeichnet wird, welcher wenigstens 600 mal in der Minute eine Veränderung erfährt, während im vorliegenden Falle dem unveränderlichen Gleichstrom nur periodisch wechselnd die entgegengesetzte Richtung gegeben wird, und zwar nicht öfter als 4 mal in der Minute.

Die angestellten Versuche haben sogar ergeben, dass ein mehr als einmaliger Wechsel der Stromrichtung in der Minute kaum noch zulässig erscheint. Da es jedoch nicht ausgeschlossen ist, dass bei bestimmten Sorten von Häuten und event. bei Wahl bestimmter Stromstärken, Brühen usw. eine Vermehrung der Zahl der Wechsel möglich ist, so mag für die Zwecke der Erfindung Zereners der Begriff des Gleichstromes mit wechselnder Stromrichtung dahin festgelegt werden, dass darunter ein Strom verstanden werden soll, dessen Stromrichtung 4 mal in der Minute wechselt, so dass alle elektrischen Gerbverfahren, welche mit Strömen arbeiten, bei denen ein mehr als 4 maliger Wechsel der Stromrichtung in der Minute stattfindet, mit dem Zerener'schen Patente nicht kollidieren. Auch unterscheidet es sich noch dadurch vor anderen

Verfahren, dass die Stromrichtung entsprechend dem wachsenden Widerstend periodisch umgekehrt wird, wobei der Strom jedoch stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet bleibt.

Akkumulator von Ribbe. (Elt. Rdscb. 1900. 71.) Zuerst wurde dieser Akkumulator so hergestellt, dass jede Seite einer Bleiplatte mit einer Celluloidplatte bedeckt wurde. In letzteren Platten waren Oeffnungen oder Ausschnitte angebracht, deren aufgebogene Ränder die Widerlager für die mit entsprechender Krümmung angeordnete Füllmasse bildeten. Später wurden zwischen die Bleiplatten und die Celluloidplatten einzelne Leisten gelegt. Die Leisten waren einerseits mit den Celluloidplatten und andererseits durch die Bleiplatten hindurch mit einander verklebt. So entstand ein für die wirksame Masse erforderlicher Hohlraum. Die Fenster der Celluloidplatten wurden zu schmalen Schlitzen ausgebildet, welche einen freien Säurezutritt gestatten und die Masse nicht mehr so leicht herausfallen lassen sollten. In neuerer Zeit werden nun die Celluloidplatten wieder unmittelbar auf die Bleiplatten gelegt und der zur Aufnahme der wirksamen Masse bestimmte Raum dadurch erzielt, dass die Bleiplatte nicht mehr wie früher nur mit einigen Durchbrechungen ausgestattet, sondern als Gitterplatte ausgebildet ist. Die Gitterplatte ist in einzelne Felder geteilt und besitzt sehr viele dünne, senkrechte Stäbe, während nur wenige, aber starke in horizontaler Richtung vorgesehen sind. Die senkrechten Stäbe haben als Querschnitt ein Viereck, dessen Diagonale gleich der Dicke der Platte ist. Die Füllmasse wird mithin einen Körper bilden, dessen Querschnitt einen doppelten Schwalbenschwanz aufweist. Um die wirksame Masse am Herausfallen zu hindern, wird das Gitter mittels Durchglühen der Celluloidplatten abgedeckt, welche mit einander wie folgt verbunden werden. In gewissen, regelmässigen Abständen ist die Rippenbildung der Bleiplatte unterbrochen, so dass ein zusammendes Stück entsteht. Dieses ist dann mit einer Bohrung ausgestattet, in welche von beiden Seiten die Celluloidplatten hineingedrückt werden, so dass sie sich berühren und durch Bestreichen mit Aceton fest mit einander verklebt werden können. Die neue Platte zeichnet sich von den früheren durch geringere Dicke und geringeres Gewicht, sowie durch eine bedeutend grössere Berührungsfläche des Bleies mit der wirksamen Masse aus.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle. — John Laskey Dobell in Harlesden. D. R. P. 106231.

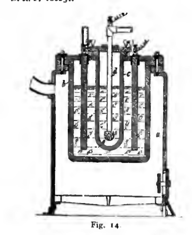


Fig. 14.

In den Ofen *a* ist der aus Eisen bestehende Behälter *b*, welcher geschmolzenes Blei enthält, eingesetzt. In das Blei werden Kohlenplatten *e* oder Stückchen von Kohle und Koks oder sonstige kohlenstoffhaltige Verbindungen eingeführt. Das geschmolzene Blei umgiebt das poröse Gefäss *c*, das ein zur Sauerstoffabgabe geeignetes Metallsalz enthält, welches wie das Blei durch die Ofentemperatur im geschmolzenen Zustande erhalten wird. In das Metallsalz wird durch das Rohr *d* Luft oder ein anderer oxydierender Stoff eingeführt, um den Sauerstoff zu ersetzen, welcher durch den elektrischen Strom von dem Metallsalz durch das poröse Gefäss hindurch an das geschmolzene Blei zur Oxydation der Kohle abgegeben wird. An Stelle eines Metallsalzes kann ein Gemisch mehrerer Salze, bestehend aus einem Alkalisalz, Chromsäure und einem Ueberschuss von Alkali mit oder ohne Bleioxyd verwendet werden.

Polklemme für elektrische Batterien — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktiengesellschaft in Dresden. D. R. P. 106232.



Fig. 15.

Der Steg *f*, welcher auf der die Elektroden mit einander verbindenden Metallleiste befestigt ist, nimmt in seiner Höhlung den Kontaktstöpsel *m* auf. Der Steg ist von dem Gummischlauch *k* umgeben und an seinem oberen Ende derartig abgedreht, dass zwischen letzterem und Gummischlauch eine Rinne *h* vorhanden ist, die mit Oel oder dergleichen angefüllt ist, um die Kontaktfläche gegen Beschädigung durch die kletternde Säure zu schützen.

Verfahren zur Herstellung von positiven Masseplatten für Stromsammler. — Hans Strecker in Köln. D. R. P. 106233.

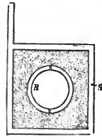


Fig. 17.

Die in der Mitte durchbrochene Elektrode ist hier mit einem mehrteiligen, die wirksame Masse zusammenhaltenden Ring *R* versehen. Letzterer wird vor dem Eintragen der wirksamen Masse in den Rahmen *S* gelegt. Um eine Lockerung des Zusammenhangs zwischen Ring und wirksamer Masse beim Trocknen der letzteren zu verhindern, wird diese, mit Alkalilösung nur schwach angefeuchtet, in den Rahmen eingetragen. Um ferner die beim Eintauchen der Platte in die mit Schwefelsäure angesäuerte Alkalisulfatlösung eintretende Volumenvergrösserung der wirksamen Masse zu verringern, wird der Bleiglätte Bleikarbonat zugesetzt. Die Platte wird, ohne sie weiter zu trocknen, in die obige Sulfatlösung gebracht, wodurch die beim Trocknen eintretende Krustenbildung vermieden wird.

Vorrichtung zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, die leichter sind, als ihre Elektrolyte. — Hermann Becker in Paris. D. R. P. 104955.

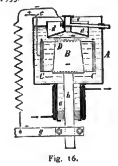


Fig. 16.

Die Vorrichtung gestattet, das Metall in bequemer Weise unter Abschluss der Luft zu sammeln und zugleich zu verhüten, dass es sich im Elektrolyten wieder löst, nachdem es die Kathode verlassen hat. Dieser Zweck wird durch einen flach konischen Sammelbehälter *D* aus Metall erreicht, dessen Unterseite in den geschmolzenen Elektrolyten oberhalb der Kathode *B* eintaucht, während sich seine obere Seite ausserhalb des Elektrolyten befindet und durch Luft oder andere Kühlmittel gekühlt wird. Ausserdem ist der Sammler mit einem Gasauslassventil und einem leicht abfallenden Metallabflussrohr versehen und mit einer Stromabzweigung des negativen Leiters *g* durch einen Widerstand verbunden, der so bemessen ist, dass nur ein sehr kleiner Teil des Hauptstromes hindurchgeht. Der Sammelbehälter hat dadurch die Wirkung einer Hilfskathode, so dass das an der Hauptkathode *B* frei werdende Metall wieder negativ wird, während es an der Innenfläche des Sammlers entlang gleitet und in dem zum Ausfluss führenden Rohr *e* emporsteigt.

Zur Aufnahme des Sammlers dient ein Behälter *A*, dessen unterer, verengter Teil *a* durch eine Kühlvorrichtung kalt gehalten und mit einem isolierenden Verschluss geschlossen wird, durch welchen der Kathodenträger *b* geht. Die an der Aussenfläche behufs leichten Aufsteigens der Metallkügelchen abgeschrägte Kathode ist von einer ringförmigen Anode *C* umgeben, welche mittelst an ihrer Aussenfläche befestigter Stromleiter *c* aufgehängt ist.

Montierung von Thermo-Elementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.-Bockenheim. D. R. P. 106234.



Fig. 17.

Die das Thermo-Element bildenden Metallstreifen *B* sind von einem feuerfesten Schutzstück *A* umgeben. Letzteres durchzieht der Länge nach ein fester, hohen Temperaturen widerstehender Stab *S*, der das Schutzstück bei etwa entstehenden Sprüngen oder Rissen am Auseinanderfallen hindert. Das Schutzstück kann aus mehreren Teilen bestehen, die von dem Stab *S* zusammengehalten werden. Da, wo die Teile zusammenstossen, sichern eingelegte Schutzröhrchen *R* Thermo-Element und Stab *S* vor den etwa durch die Fugen dringenden Gasen.

Abstichvorrichtung für elektrische Oefen. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft in Berlin. D. R. P. 106049.

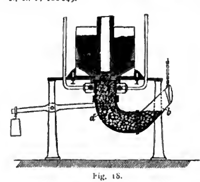


Fig. 18.

An die Abstichöffnung des Ofens schliesst sich ein auf- und abwärts bewegliches Knierohr *d* an, dessen wagerechter Schenkel mit einem beliebig heb- und senkbaren Asbestschlauch *b* oder einer Klappenvorrichtung versehen ist. Hierdurch kann das Schmelzprodukt durch Senkung des Schlauches oder Bethätigung der Klappenvorrichtung unter Luftabschluss ohne Unterbrechung des Betriebes und in nahezu erkaltetem Zustande dem Ofen entnommen werden.

Verbesserungen an Glocken für elektrolytische Apparate. — Société anonyme l'oxyhydrique in Brüssel. D. R. P. 106226.

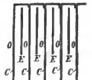


Fig. 19.

Um bei der Elektrolyse von Wasser in völlig sicherer Weise die Vermischung der Gase zweier benachbarter Zellen zu verhindern und trotzdem gleichzeitig die Zirkulation des Elektrolyten zu begünstigen, ordnet man an Apparaten mit Scheidewänden eine Durchlöcherung dieser Scheidewände oder Diaphragmen mit einer Reihe kleiner Löcher *O* von einem 1 mm nicht übersteigenden Durchmesser in möglichst grosser Zahl derartig an, dass ihre Gesamtzahl ein einige Zentimeter hohes und an der ganzen Breite der Scheidewand im Niveau des unteren Endes des Elektroden *E* und oberhalb des unteren Endes der Diaphragmen *C* hinlaufendes Band bildet. Die derartig angeordneten Durchlochungen unterscheiden sich von denen des Patentes 83079 (vergl. Bd. 16, S. 830) dadurch, dass sie nur den Durchgang der Ionen begünstigen, aber weder Flüssigkeit noch Gase durchlassen.

Flüssigkeitsverschluss-Diaphragma für elektrolytische Apparate. — Maurice Hazard-Flamand in Boulogne-sur-Seine, Frankreich. D. R. P. 106499.

Das Flüssigkeitsdiaphragma soll bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten die Vermischung der entstehenden Gase verhindern. Die Wand des Kessels *A* bildet die negative Elektrode, während die positive Elektrode von einer Platte *E* gebildet wird. Um letztere sind Ringe *H* aus isolierendem Material derart angeordnet,

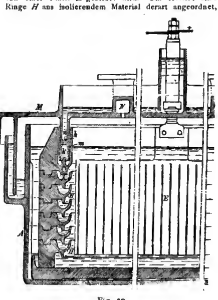


Fig. 20.

dass sie nach innen und rund um die positive Elektrode herum einen senkrechten Kanal von Y-förmigem Querschnitt bilden. Um die oberen Teile der Zellen, welche die positive Elektrode einschliessen, zum Verschluss zu bringen, bildet der letzte Ring *H* eine hohle Rinne *h*, in welche der Deckel *M* mittelst des vorletzten ringförmigen Ansatzes *m*, welcher aus einem Stück mit dem Deckel gegossen ist, eingreift, so dass er hier hydraulisch abgedichtet werden kann. Eine oder mehrere Oeffnungen *h*, welche sich in dem letzten Ebonitring vorfinden, vermitteln die Verbindung der Flüssigkeit im Kessel mit der im oberen, als Behälter ausgebildeten Teil des Deckels befindlichen Flüssigkeit.

Eine Vermischung der Gase, welche beide für sich durch besondere Kanäle *N* abgeführt werden, kann infolge dieser Einrichtung nicht eintreten. Sinkt einmal das Flüssigkeitsniveau aus irgend einem Grunde bis unter den Rand der Glocke *m*, so treten die Gase um diesen Rand herum durch die Oeffnungen *n* ins Freie, ohne die Scheidewände übersteigen zu können.

Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. — Marius Otto in Neuilly, Seine. D. R. P. 106514. (Zusatz zum Patente No. 96400).

Die Ausführungsform des durch Patent 96400 geschützten Apparates ist dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitungen und stufenweise auf einander folgenden Unterbrechungen der elektrischen Entladungen durch drehbare Trennungsscheiben erzeugt werden, deren je eine zwischen zwei festen Elektroden angeordnet und abwechselnd leitend und nicht leitend eingeteilt ist, so dass, wenn der leitende Teil die Entladung zulässt, bei fortgesetzter Drehung der Scheibe der nicht leitende

Teil dieselbe wieder unterbricht, um dadurch selbstthätig gefährlichen Kurzschlüssen vorzubeugen.

Verfahren zur ununterbrochenen Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern während des Betriebes. — Henry Abraham und Louis Marmier in Paris. D. R. P. 106711.

Die ununterbrochene Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern geschieht dadurch, dass der Wasserzufluss zu den Elektroden periodisch unterbrochen wird, worauf das Wasser die beiden Elektrodenreihen ununterbrochen durchfliesst, und endlich der Wasserabfluss periodisch und abwechselnd mit dem Zufluss unterbrochen wird, zum Zwecke, eine starke und regelmässige Abkühlung herbeizuführen und gleichzeitig die Isolation der Elektroden aufrecht zu erhalten. Das Verfahren ist eine Uebertragung des bereits bekannten und für gewisse Fälle angewendeten zur unterbrochenen Kühlung von Elektroden auf die Ozonerzeugungsapparate. Durch dasselbe wird die Anwendung von Ozonerzeugern grossen Umfanges (von mehreren hundert Kilowatt) ermöglicht.

Sammlerelektrode. — Alexander Pallavicini in Berlin. D. R. P. 106762.

Der Masseträger besteht aus einer durchbrochenen, stellenweise auf beiden Seiten mit Stiften versehenen Bleiplatte mit umgebogenen Rändern. Er wird durch Guss in einem Stück mit senkrecht stehenden Rändern hergestellt. Letztere werden sodann vor dem Eintragen der wirksamen Masse umgebogen. Hierdurch werden Lötstellen an dem Masseträger vermieden.

ALLGEMEINES.

Stahlwaren vor dem Härten galvanisch zu überziehen. Ein neues Verfahren hierzu wird in der »Zeitschrift für Werkzeugmaschinen und Werkzeuge« angegeben. Dasselbe ist von Ernst Hammesfahr in Solingen erfunden und hat den Zweck, die Oxydationsbildung und das Verziehen der Stahlwaren beim Härten nach Möglichkeit zu vermeiden. Das Härten der Stahlwaren hat verschiedene unangenehme Erscheinungen im Gefolge, durch die der Prozentsatz an Ausschussware ein beträchtlich hoher wird. Schwache Werkstücke verziehen sich beim Erwärmen sehr häufig, ferner wird ihr Wert durch die Oxydation wesentlich vermindert. Um dies zu vermeiden, werden die Stahlwaren vor dem Härten galvanisch mit Nickel, Kupfer oder anderen geeigneten Metallen, bezw. Metalllegierungen überzogen. Da den Werkstücken durch einen solchen Metallüberzug die Zähigkeit ungehärteter Ware auch nach dem Härten erhalten bleibt, so scheint dieses Verfahren bei vielen Stahlgegenständen, die dem Härten unterworfen werden, recht vorteilhaft.

Lacke für elektrolytische Zellen. Nach dem »Helios« mischt man: a) 8 Teile Harz, 20 Teile Guttapercha und 10 Teile gekochtes Leinöl; b) 150 Teile Burgunderpech, 25 Teile Guttapercha und 25 Teile pulverisierten Bimsstein. Der Bimsstein wird der geschmolzenen Guttapercha zugesetzt und dann das Pech mit dem Ganzen vermischt. Mehrere Lagen des Lackes sind erforderlich. Die Oberfläche kann mit einem heissen Eisen geglättet werden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21. No. 15919. Sekundärelement. — Titus Ritter von Michalowski, Krakau.

Erteilungen.

Kl. 12. No. 110505. Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse. — Dr. P. Imhoff, Liverpool.

Kl. 21. No. 110740. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — C. Liebenow, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21. No. 110929. Sammlerelektrode mit Masseträger aus Isolierstoff. — W. M. Mc. Dougall, East Orange, New Jersey, V. St. A.

Kl. 12. No. 111131. Apparat zur Elektrolyse von Wasser. — Dr. O. Schmidt, Zürich.

Kl. 21. No. 111014 Vorrichtung zur seitweisen elektrischen Beleuchtung mit einer Tauchbatterie. — R. Schreiber, Berlin, Rathenowerstr. 22.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. No. 129903. Gefäss für galvanische Elemente, mit Rippen an der Wandung in Verbindung mit dem Boden des Gefässes. — B. Zschöckel & Co., Leipzig.

Kl. 21. No. 129943. Sammelbatterie mit trogförmig über einander gestellten and die Erregerflüssigkeit aufnehmenden Doppelelektroden, bei welchen die wirksame Masse innerhalb den Boden konzentrisch umziehender Rinnen liegt. — Albert Tribelhorn, Zürich.

Kl. 21. No. 130352. Zelle mit napfartigem Ansatz. — O. Krüger & Co., Berlin.

Kl. 21. No. 130354. Luftdicht abgeschlossener Zellenkasten mit durch Keile aufgepresstem Deckel. — O. Krüger & Co., Berlin.

Kl. 21. No. 130682. Für Accumulatoren bestimmte perforierte Trennungskörper mit eingeflochtener Isolierschnur zum Zwecke einer besseren Zirkulation der Säure und zur Erhöhung der Festigkeit des Trennungskörpers. — H. W. Hellmann, Charlottenburg, Schillerstr. 97.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. **Heft 3.** **1. Juni 1900.**

ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

Von *Rud. v. Heuser.*

Die Uebelstände der geringen Widerstandsfähigkeit von Anodenmaterialien gegen die in statu nascendi abgeschiedenen Metalloide Sauerstoff und Chlor sind gross genug, um ein elektrolytisches Verfahren noch vorteilhaft erscheinen zu lassen, welches mit geringerem Güteverhältnis arbeitet, bei welchem aber Elektroden aus Metall oder Kohle überhaupt nicht erforderlich sind. Der elektrische Strom muss also durch mechanische Mittel im Elektrolyten selbst erzeugt werden, indem nur auf diese Weise die Ein- und Austrittstellen am Elektrolyten umgangen werden konnen, d. h. diese selbst aus dem Leiter II. Klasse bestehen.

Der nächstliegende Gedanke zur Lösung des Problems wäre, die Ankerdrähte einer Dynamomaschine durch Röhren aus Isolationsmaterial zu ersetzen, welche den Elektrolyten einschliessen, und dieses System von Röhren im magnetischen Felde rotieren zu lassen. Wegen des grossen spez. Widerstandes der Flussigkeit und aus Konstruktionsrücksichten ist jedoch an eine praktische Ausführung nicht zu denken.

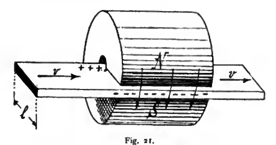


Fig. 21.

Es bietet sich uns aber noch eine andere Möglichkeit, die Kraftlinien eines ruhenden Magnetfeldes mit dem bewegten Leiter II. Klasse zum Schnitte zu bringen, und zwar, indem wir den Elektrolyten durch Druckdifferenz zum raschen Strömen in geschlossenen Rohrleitungen veranlassen,

welche so angeordnet sind, dass der Kraftlinienstrom in senkrechter Ebene die Flüssigkeitsfäden durchschneidet. (S. Fig. 21.)

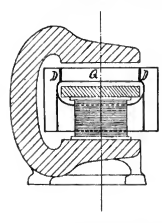
Dann gelten genau dieselben Induktionsgesetze, wie bei Leitern I. Klasse, bezüglich Richtung und Intensität der induzierten elektromotorischen Kraft.

Bezeichnen wir die magnetische Feldstärke (Kraftlinien pro cm^2 im Elektrolyten) mit H; die Geschwindigkeit der Flüssigkeit mit $v \left(\frac{cm}{Sek.}\right)$ und die wirksame Induktionslänge eines Leiterelementes mit l (in cm), so ist die induzierte E. M. K. zwischen den Vertikalseiten des Rohres:

$$E = H \cdot l \cdot v \cdot 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Wir haben uns vorzustellen, dass in der Vertikalebene durch die Rohrmitte eine neutrale Zone besteht mit der E. M. K. Null, und dass die Potentialdifferenzen mit der Entfernung der Flüssigkeitsfäden aus der neutralen Zone an Grösse zunehmen und sich zu dem Maximalwert E summieren. Während die in den Ankerdrähten einer Dynamo induzierten E. M. Kräfte bei jeder Umdrehung der Welle zweimal ihr Vorzeichen wechseln und erst durch den Kollektor gleich gerichtet werden müssen, sind die E. M. Kräfte in unserem Flüssigkeitsprisma stets nach derselben Seite gerichtet, weil die Richtung der Kraftlinien zu dem bewegten Leiter hierbei constant ist.

Eine einfache Anordnung, um den Schliessungskreis der Strombahn zu vollenden, ist in Figur 22 ersichtlich. Der Elektrolyt durchströmt den Querschnitt Q, welcher oben und unten von festen Wandungen, seitwärts von



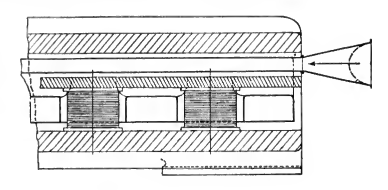


Fig. 22.

porösen Scheidewänden begrenzt ist. Letztere sind erforderlich um dem fliessenden Elektrolyten die nötige Führung zu geben, da ohne dieselben bei der Berührung der strömenden mit der in Ruhe befindlichen Flüssigkeit bedeutende Wirbel entstehen würden, welche Veranlassung zu betrachtlichen Energieverlusten gäben. Der Raum zwischen den Magnetspulen wird benutzt, um mittelst kurzer Rohrstutzen die Kommunikation zwischen Anoden- und Kathodenraum herzustellen. Die Abscheidung der Gase und Hydroxydmoleküle erfolgt in der Nähe der Innenwandung der Diaphragmen D. D. Bei einer Elektrolyse von Chlornatrium wird das freie (abgeschiedene) Chlor in der Lösung grösstenteils gelöst verbleiben, während der Wasserstoff von der hypothetischen Kathode in feinen Bläschen von der rasch strömenden Flüssigkeit mitgerissen wird. Beabsichtigt man Chlor und Natronlauge mit Wasserstoff getrennt aufzufangen, resp. bei Elektrolyse von Alkalisauerstoffsalzen Wasserstoff und Sauerstoff zu gewinnen, so müsste ein weiteres Diaphragma in der Vertikalebene durch die Rohrmitte eingesetzt werden.

Von den Nachteilen eines solchen Apparates sind besonders hervorzuheben: Der Stromkreis hat sehr hohen »spezifischen« Widerstand, so dass bei festgesetztem Spannungsabfall und gegebener Länge des Rohres die zu erzielende Stromstärke gering ist. Die von den Kraftlinien bestrichene Leiterlänge ist im Verhältnis zu dem totalen Stromweg klein; infolge Bewegung grosser Flüssigkeitsmengen ist damit ein schlechter Gesamt-Wirkungsgrad bedingt.

Genannte Uebelstande lassen sich bei Modifikation in nachstehende Form wesentlich reduzieren.

Zwischen den Polen NS eines Elektromagnetes befindet sich ein innseitig glasiertes Thonrohr, welches durch die poröse Scheidewand DD, in zwei gleiche Räume geteilt ist. Die Bewegung des Elektrolyten in den beiden Abteilungen ist eine parallel entgegengesetzte. In untenstehender Figur 23 veranschaulichen . · . die Spitzen und + + die Fahnen von Pfeilen, mit deren Richtung die beiden Flussigkeiten sich in den Rohren

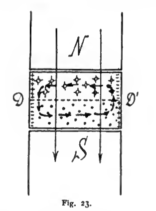


Fig. 23.

bewegen, dann ergeben sich nach einer der drei Regeln über die Richtung der induzierten E. M. K. die verzeichneten Ladungserscheinungen an den Seitenwandungen des Rohres.

Würden die Zwillingsrohre von dem Elektrolyten im gleichen Sinne durchströmt, so wären die induzierten E. M. Krafte gegeneinander gerichtet, und es könnte mit Ausnahme von sog. Wirbelströmen kein eigentlicher elektrischer Strom zu Stande kommen. In unserm Falle aber addieren sich die beiden E. M. Krafte und wir erhalten also einen Strom von der Intensität:

$$i = \frac{2\,E}{w}\ \text{Amp.},$$

wenn E die E. M. K. in Volt von einem Rohre, w den Widerstand in Ω des gesamten Stromkreises bedeuten.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, wo in diesem Falle die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte aus dem Ionenzustande vor sich geht. Allgemein werden die Elektroden sich dort befinden, wo zwischen zwei Querschnitten des Elektrolyten der grösste Potentialunterschied, zum mindesten eine E. M. K. im Betrage der Zersetzungsspannung besteht.

Wenden wir diesen Satz auf vorliegende Verhaltnisse an, so kommen wir zu dem Resultat, dass total zwei Kathoden und zwei

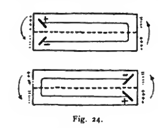


Fig. 24.

Anoden entstehen, und zwar je eine Kathode und Anode an den Seitenwandungen der einen Rohrabteilung. Dies erklart sich, wie aus der Figur 24 ersichtlich ist, dadurch, dass bei der Summierung der kleinen Krafte d E zur Elektrodenspannung E zwei Möglichkeiten bezüglich der Richtung bestehen, in welcher die Addition erfolgen kann.

Im Prinzip ist es natürlich gleichgiltig, ob die Speisungen der einzelnen Rohrabteilungen von zwei räumlich getrennten Behaltern erfolgt, oder ob ein und derselbe Elektrolyt durch ein Uförmiges Schlussstück in paralleler Richtung rückwärts gefuhrt wird.

Die Bewegung der Flüssigkeit erzielt man am einfachsten durch Ausströmenlassen der letzteren von einem Hochbassin; indessen muss Vorsorge getroffen sein, die in der rasch strömenden Flussigkeit enthaltene kinetische Energie:

$$A = \frac{M}{2}\, v^2$$

auf irgend welche Weise nutzbar zu machen. Liesse man den Elektrolyten, nachdem er das magnetische Feld passiert hat, direkt in einem Auffanggefäss zur Ruhe kommen, so würde ein Vielfaches von der Arbeit verloren gehen, welche wirklich in elektrische Energie umgesetzt wird. Die kinetische Energie der Flussigkeit mittelst Turbine (spez. Peltonrad) aufzunehmen, wäre entschieden nicht vorteilhaft. Der einzige Mechanismus, welcher sowohl die Energie zur Bewegung, wie die Absorption des Restes dieser Energie mit gutem Wirkungsgrade liefert, ist der einfache Schraubenpropellor. Die mechanische Arbeit, welche demselben zugeführt werden muss, wird also benutzt, um die Reibung der Flussigkeit an den

Rohrwandungen zu überwinden und die elektrische Energie zu produzieren.

Noch ist ein weiterer Apparat in die Flüssigkeitsbahn (und zwar hinter dem Magnetkreise und vor dem Propellor) einzuschalten; derselbe bezweckt die Abscheidung der Gase, welche bei der Elektrolyse auftreten. Es kommt hierbei das Prinzip der Zentrifugalkraft zur Anwendung, indem das Flüssigkeits-Gasgemisch ein spiralförmig gebogenes Rohr durchströmt, dessen Wandung mit dem kleineren Krümmungsradius mehrfach durchbohrt ist, an welchen Stellen also das Gas austreten kann. Um zu verhüten, dass auch noch Flüssigkeit mitgerissen wird, sind an diesen Bohrungen aufwärts gerichtete Rohre eingesetzt, welche bis zu gewisser Druckhöhe mit Flüssigkeit gefüllt sind.

Eine schematische Zusammenstellung der ganzen Anlage ist in Fig. 25 abgebildet.

Die Zwillingsrohre im Magnetfelde werden aus Gründen der Raumersparnis zweckmässig radial in eine Ebene aufgerollt.

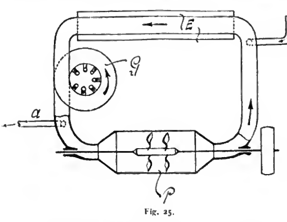


Fig. 25.

Es bedenten i. d. Figur:
E Vorgang der Elektrolyse
G Gasabscheider
P Propellor
a Ausflussrohr der Lauge.

Zum Schlusse gestatte ich mir, das Beispiel einer Berechnung vorzuführen, welches leicht einen Einblick in die Dimensionierung und Leistungsfähigkeit eines derartigen Apparates ermöglicht.

Beispiel.

Dunnwandiges Kupferrohr, inwendig emailliert, von nebenstehenden Dimensionen.

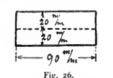


Fig. 26.

(Eisen nicht verwendbar wegen Kraftlinienstreuung.) Eingesetztes Diaphragma (gebrannte unglasierte Thonplatte).

Geschwindigkeit des Elektrolyten (bei Querschnitt 90×20 mm) : v = 35 m pro Sek.

Flüssigkeitsmenge;

Q = 0,2 · 0,9 · 350 = 63 l. pro Sek.

2 Propellorschrauben auf gemeinschaftlicher Nabe.

Kranzdurchmesser 250 mm
Nabendurchmesser 120 „
Wellendurchmesser 45 „

$\frac{\pi (0{,}25^2 - 0{,}12^2)}{4} \cdot v = 0{,}063$ m³ pro Sek.

also Geschwindigkeit im Propellorrohr: v = 1,67 m pro Sek.

Neigung der äussersten Schaufeltangente gegen die Querschnittsebene $\alpha = 15^0$; tg α = 0,26795.

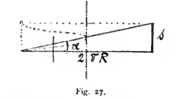


Fig. 27.

Steigung pro Umdrehung:

s = 2 π · 0,125 · 0,26795 = 0,2107 m,

Tourenzahl der Propellorwelle:

$$n = \frac{v \cdot 60}{s} = \frac{1{,}67 \cdot 60}{0{,}2107} = 475 \text{ pro Min.}$$

Es soll beispielsweise Chlornatrium zersetzt werden. Minimum der Zersetzungsspannung für NaCl: $\varepsilon = 2{,}02$ Volt.

Durch Induktion soll eine E. M. K. erzeugt werden:

$$E = 2{,}8 \text{ Volt.}$$
$$E = H \cdot v \cdot l \cdot 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Hieraus: Intensität des magnet. Feldes im Elektrolyten:

$$H = \frac{E \cdot 10^{+8}}{v \cdot l} = \frac{2{,}8 \cdot 10^{+8}}{3500 \cdot (2 \cdot 9)} = 4440 \text{ (CGS)}$$

Totale Kraftlinienzahl:

$$N = \pi (107^2 - 50^2) \cdot 4440 = 1{,}248 \cdot 10^8 \text{ (CGS)}$$

Joch und Magnetschenkel aus gutem, weichem Stahlguss.

Anzahl der Feldmagnete: $\zeta = 12$.

Kraftliniendichte in denselben: $B = 16000$ (CGS).

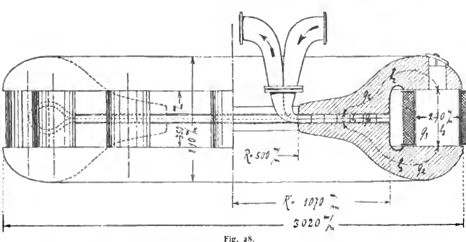


Fig. 28.

Dann ist ihr Schnelligkeitsdurchmesser:

$$d = \sqrt{\frac{124800000 \cdot 4}{16000 \cdot 12 \cdot \pi}} = 28{,}77 \text{ cm} = \sim 290 \text{ mm.}$$

Bestimmung der magnetisierenden Kraft.

Der Kraftlinienweg sei nach ob. Fig. zerlegt in die Längen:

l_1 für Luft,
l_2 „ die beiden Joche,
l_3 „ den Magnetschenkel,

dann gilt, wenn wir mit (J · s) die Amperewindungszahl bezeichnen, nach Hopkinson:

$$J \cdot s \cdot \frac{4 \cdot \pi}{10} = (1{,}257 \ J \cdot s) = l_1 \frac{N}{q_1} + 2 \, l_2 \cdot f\left(\frac{N}{q_2}\right) + l_3 \cdot f\left(\frac{N}{q_3}\right)$$

$$l_1 = 4{,}8 \text{ cm}; \quad q_1 = 28\,100 \text{ cm}^2$$
$$l_2 = 77 \text{ cm}; \quad q_2 = 12\,300 \text{ cm}^2$$
$$l_3 = 35 \text{ cm}; \quad q_3 = 7920 \text{ cm}^2$$

$$1{,}257 \cdot J \cdot s = \underset{\text{Luft}}{4{,}8 \cdot 4440} + \underset{\text{Stahlguss}}{2 \cdot 77 \ f(10150)} + \underset{\text{Stahlguss}}{35 \ f(15750)}$$
$$= 21\,320 + 2 \cdot 77 \cdot 5{,}0 + 35 \cdot 39$$
$$= 23455 \text{ (CGS)}$$
$$J \cdot s = 18700 \text{ Amp. Windungen.}$$

Man schaltet zweckmässig alle 12 Spulen hintereinander.

Approx. Stromstärke: $i = 1{,}0$ Amp. dann erhält man pro Spule:

$$\frac{18700}{12 \cdot 1{,}0} = 1558 \text{ Windungen.}$$

Dicke des Magnetdrahtes (nackt, 1,0 mm
„ „ „ (mit U   nung 1,5 mm
mspin

in einer Lage: $\frac{340}{1,5} = 226$ Drahte.

und: $\frac{1558}{226} = \infty$ 7 Lagen übereinander.

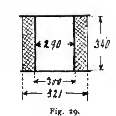


Fig. 29.

Totale Drahtlänge:

$$\pi \frac{0,321 + 0,3}{2} \cdot 1558 \cdot 12 = 18210 \text{ m.}$$

Widerstand dieses Drahtes:

$$18210 \cdot 0,0210 = 382\ \Omega$$

Also ist eine Klemmspannung der Stromquelle erforderlich: $e = 382$ Volt elektr. Arbeit zur Erregung des magnet. Feldes: $A = 382 \cdot 1,0 = 382$ Watt.

Die Länge des in $6^1/_2$ Lagen zu einer archimedischen Spirale aufgewickelten Zwillingsrohres beträgt:

$$L = 2\pi \frac{0,50 + 1,07}{2} \cdot 6,5 = 32 \text{ m.}$$

Mit der induzierten E. M. K. von E = 2,8 Volt soll beispielsweise eine konz. Chlornatriumlösung bei einer Temperatur von 38° Cels. zersetzt werden.

Es ist der spez. Widerstand dieser Lösung: $S = 2,632\ \Omega$ (cm u. cm²) und der Gesamt-Widerstand im Rohre (ohne Diaphragma):

$$w = 2,632 \frac{2 \cdot 9}{3200 \cdot 2} = 0,0074\ \Omega$$

Hieraus berechnet sich die Stromstärke, wenn die Zersetzungsspannung zu E = 2,02 Volt angenommen wird:

$$i = \frac{2,8 - 2,02}{0,0074} = 105,3 \text{ Amp.}$$

Die elektrische Nutzarbeit beträgt also: $105,3 \cdot 2,8 = 295$ Watt.

Und es beläuft sich der Wirkungsgrad des Apparates (wenn man die, nur durch Versuch zu bestimmende Reibungsarbeit der Flüssigkeit und den Spannungsabfall im Diaphragma nicht in Rechnung zieht) auf:

$$M = \frac{295}{382 + 295} \cdot 100 = 44,6\ \%.$$

während bei einer gewöhnlichen elektrolytischen Anlage die disponible Arbeit an den Elektroden doch mindestens 70% der an die Welle der Dynamomaschine abgegebenen mechanischen Energie beträgt.

Es dürfte zum Schlusse noch angeführt werden, dass neben den bereits erwähnten Vorteilen der Preis eines solchen Apparates wesentlich niedriger ausfallen dürfte, gegenüber einer heutigen elektrolytischen Starkstromanlage, indem die bedeutenden, kostspieligen Kupfermassen der Armatur und der Kabelleitungen im ersten Falle gänzlich fehlen.

ÜBER AKKUMULATOREN-KÄSTEN AUS STEINZEUG.

Von *Carl Schärtler.*

In No. 12 der »Elektrochemischen Zeitschrift« fand ich einen Artikel über »Akkumulatorenkästen aus Hartgummi« von J. B. Höhn. Ohne dem Verfasser dieses Artikels nahe treten zu wollen, will ich jedoch im Interesse der Wissenschaft sowohl wie auch der Praxis über die Haltbarkeit und Verwendung von solchen Kasten aus Steinzeug sprechen, da obengenannter Artikel die Vorstellung erwecken könnte, als ob Kästen für diesen Zweck aus anderem Material als aus Hartgummi überhaupt nicht anwendbar wären.

Die Praxis lehrt aber, dass Steinzeug-Akkumulatorenkästen mit grossem wirtschaftlichem und praktischem Erfolge mit Kästen aus anderem Material in Konkurrenz treten können, und möchte ich die Behauptung aufstellen, dass in absehbarer Zeit wohl allgemein nur Steinzeugkästen üblich sein werden. Solche Kasten, die die Deutsche Steinzeugwarenfabrik für Kanalisation und Chemische Industrie in Friedrichsfeld (Baden) schon seit mehreren Jahren mit guter Salzglasur versehen liefert, sind auch nach langjährigem Betriebe noch tadellos erhalten.

Was die Herstellung dieser Kasten anbelangt, so werden diese aus einzelnen Teilen (Blättern) zusammengesetzt und an den Wandkanten des auf diese Weise erhaltenen viereckigen Gefässes sorgfältigst mit einander zusammengeschlickert, also innig verbunden.

Durch das genaue, solide Arbeiten, sowie gewisse fabrikatorische Vorteile ist es obiger Firma gelungen, Kästen herzustellen, bei welchen das »Verziehen« auf ein Minimum beschränkt wird. Die Differenz der lichten Masse, die von den auftragerteilenden Firmen verlangt wurden, gegenüber dem fertigen gebrannten Fabrikat beträgt durchwegs nur 3 %.

Die Haltbarkeit ist abhängig

1. vom Ausgangsmaterial,
2. von der soliden Arbeit,
3. von der Art des Brennens.

Welche Gattung von Thon resp. welche Mischung hierfür genommen wird, ist nicht gleichgiltig und sind die einzelnen sich bewährt habenden Mischungen natürlich Fabrikationsgeheimnis obiger Firma; indessen kann ich verraten, dass nur absolut eisenfreies Material verwendet wird.

Das Brennen muss bis zur Sinterung geschehen; erst dann hat man die Gewähr, einen seinem Zwecke entsprechenden tadellosen Akkumulatorenkasten zu erhalten, durch welchen die Säure nicht durchschlägt.

Ich habe Kästen der obenerwähnten Firma gesehen, die fünf Jahre in ununterbrochenem Betriebe waren, und habe ich mit Vergnügen festgestellt, dass dieselben noch ganz tadellos waren.

Wenn man nun den Preis, die Haltbarkeit und Säurefestigkeit der Hartgummikästen mit jenen aus Steinzeug vergleicht, so dürfte den Steinzeugkästen unbedingt der Vorzug zu geben sein.

ÜBER DIE MÖGLICHKEIT, DIE ERGEBNISSE DER ELEKTROLYSE IN LÖSUNGEN ZU BERECHNEN, DIE ZWEI ELEKTROLYTE MIT EINEM GEMEINSCHAFTLICHEN ION ENTHALTEN.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Die folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs, die Anzahl Gramm des im Voltameter gefällten Silbers für obige Lösungen zu berechnen, worin die beobachteten Werte die Summe der in den zwei bis vier mit dieser Lösung angestellten Versuchen berechneten Mengen darstellen.

Tabelle VIII.
Lösungen von NaCl und HCl.

Nummer der zsg. Lösung.	Silberniederschlag in Gramm				
	beobachtet	berechnet vor Annahme (a)	Differenz in %	berechnet nach Annahme (b)	Differenz in %
1	6,8655	6,7416	— 1,8	6,7411	— 1,8
2	5,574	5,576	+ 0,04	5,578	+ 0,07
3	4,4064	4,3843	— 0,5	4,3844	— 0,5
4	6,554	6,692	+ 2,1	6,686	+ 2,0
5	3,090	3,042	— 1,6	3,042	— 1,6

Man wird bemerken, das die Differenzen bezüglich der Zeichenverteilung befriedigen, und einigermassen befriedigen mit Rücksicht auf die relative Grösse der positiven und negativen Differenzen. Im ganzen sind aber die negativen Differenzen grösser, als die positiven, d. h. die berechneten Werte sind im ganzen etwas zu klein. Wie oben be-

merkt, ist aber die Möglichkeit, den Silberniederschlag zu berechnen, von viel geringerer theoretischer Bedeutung als die, das Transferenzverhältnis zu berechnen.

Es ist etwas auffällig, dass in beiden Fällen, beim Transferenzverhältniss und beim Silberniederschlag, die berechneten Werte etwas kleiner sein sollten, als die beobachteten, und es entsteht die Frage: Sollte dies etwa die Folge sein von der oben erwähnten mechanischen Reibung, die vielleicht zwischen den schnelleren Wasserstoffionen und den langsameren Natriumionen durch das Lösungsmittel als Medium entsteht? Eine solche Reibung wird zweifellos die Geschwindigkeit der Wasserstoffionen vermindern, die der Natriumionen etwas erhöhen, und das würde kleine Aenderungen in dem Wert von v hervorrufen, die in der Berechnungsformel gebraucht werden:

$$R = \frac{\alpha_1 N_1 v_1 \mu_{\infty 1}}{\alpha_2 N_2 v_2 \mu_{\infty 2}}$$

und

$$q = \frac{a\,m_1}{a_1 v_1} + \frac{a\,m_2}{a_2 v_2}$$

Da nun $v = \frac{u}{u+v}$, so werden diese Aenderungen sein:

$$dv_1 = \frac{v}{(u_1+v)^2}\,du_1$$

$$= \frac{(1-v_1)\,v_1\,du_1}{u_1},\quad dv_2 = \frac{(1-v_2)v_2\,du_2}{u_2}.$$

Aus dem obigen Ausdruck für R hat man:

$$dR = R\left(\frac{dv_1}{v_1} - \frac{dv_2}{v_2}\right)$$

$$= R\left(\frac{1-v_1}{u_1}\,du_1 - \frac{1-v_2}{u_2}\,du_2\right).$$

Die Grössen R, $1-v$ und v sind positiv und, wie in den obigen Resultaten ist Chlornatrium mit 1, HCl mit 2 bezeichnet, u_2 ist daher grösser als u_1. du_1 positiv und du_2 negativ. Hieraus folgt, dass dR positiv sein muss, d. h. das wahre Transferenzverhältnis, und daher der beobachtete Wert, wird auf Grund obiger Hypothese grösser sein, als der berechnete.

Aus dem Ausdrucke für q hat man:

$$dq = -\frac{a\,m_1}{a_1 v_1^2}\,dv_1 - \frac{a\,m_2}{a_2 v_2^2}\,dv_2$$

$$= -\frac{a\,m_1(1-v_1)}{a_1 v_1 u_1}\,du_1 - \frac{a\,m_2(1-v_2)}{a_2 v_2 u_2}\,du_2$$

Da die Koeffizienten von du_1 und du_2 positiv sind, so hängt das Vorzeichen vor dq von ihrer Grösse und der relativen Grösse von du_1 und du_2 ab. Es erscheint nun einleuchtend anzunehmen, dass die Aenderungen, die in den mittleren Geschwindigkeiten der gegenseitig auf einander einwirkenden Gruppen von verschiedenen Ionen hervorgerufen werden, umgekehrt proportional sind den Massen der Gruppen. Wenn dem so ist, so hat man

$$du_1 = -\frac{a_2\,\alpha_2\,N_2}{a_1\,\alpha_2\,N_1}\,du_2$$

und hieraus

$$dq = \left(\frac{a\,m_1(1-v_1)}{a_1 v_1 u_1}\,\frac{a_2 \alpha_2 N_2}{a_1 \alpha_1 N_1} - \frac{a\,m_2(1-v_2)}{a_2 v_2 u_2}\right) du_2.$$

Der Koeffizient von du_2 in diesem Ausdruck kann leicht berechnet werden. Die Werte für m sind von Hopfgartner geliefert; die Werte für v sind in Tabelle III, $a_1 N_1$ und $\alpha_2 N_2$ in Tabelle II, Kolumme 5 und 6 gegeben. Die Werte für u sind gegeben durch die Formel:

$$u = 100{\cdot}2 \cdot \mu_\infty v,$$

worin die Werte von μ_∞ ausgedrückt sind in Zahlen, die 10 mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0°. Für die verschiedenen Lösungen fand man folgende Werte für die Koeffizienten:

Losung, Nummer	1	2	3	4	5
Koeffiz. von du_2	— 0,00006	— 0,000049	— 0,000032	— 0,000023	— 0,000017

Er ist also in allen Fällen negativ; da nun du_2 ebenfalls negativ ist, so ist dq in allen Fällen positiv. Hieraus kann man auf Grund der betrachteten Hypothese die Erwartung hegen, dass die beobachteten Werte grösser sein werden, als die berechneten.

Die fragliche Hypothese würde daher die Thatsache erklären, dass die berechneten Werte sowohl des Transferenzverhaltnisses als auch des Silberniederschlags im ganzen kleiner sind, als die beobachteten Werte. Aber die Anzahl der untersuchten Lösungen

ist so klein, dass das obige Resultat nicht mehr als die Vermutung einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den positiven Bestandteilen der zwei Elektrolyte erweckt.

Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure.

Hopfgartners Beobachtungen über Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure sind spärlicher, als über die oben betrachteten Lösungen, und daher für den gegenwärtigen Zweck von geringerem Werte. Obgleich nun aus diesem Grunde und deshalb, weil die Zersetzungskoeffizienten nicht so zuverlässig sind, sie keine so klare Einsicht wie die obigen werden geben können, entweder über die Möglichkeit der Berechnung oder über den relativen Wert der Annahmen (a) und (b), so könnten sie doch auch die Unmöglichkeit der Berechnung beweisen. Daher hat Verfasser auf sie dasselbe Rechnungsverfahren angewandt, wie auf die übrigen.

Es folgen die Resultate, worinnen die Transferenzverhältnisse die Verhältnisse der Zahl insurvalenter Grammionen Barium zu der Anzahl der Grammionen von Wasserstoff bedeuten, die durch den Strom umgesetzt wurden.

Tabelle IX.
Lösungen von $BaCl_2$ und HCl.

Nummer der zsg. Lösung	Transferenzverhältnisse				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz	berechnet nach Annahme (b)	Differenz
1	0,0120	0,0134	+ 0,0014	0,0136	+ 0,0016
2	0,0487	0,0515	+ 0,0028	0,0519	+ 0,0032
3	0,0934	0,1041	+ 0,0107	0,1041	+ 0,0107
	Silberniederschlag in Gramm				
	beobachtet	berechnet nach Annahme (a)	Differenz in %	berechnet nach Annahme (b)	Differenz in %
1	6,062	6,007	— 0,9	6,011	— 0,8
2	6,476	6,227	— 3,8	6,220	— 3,9
3	6,305	6,331	+ 0,4	6,332	+ 0,4

Die beobachteten Werte der Transferenzverhältnisse sind die Mittelwerte von drei oder vier Bestimmungen, und die am meisten abweichenden einzelnen Bestimmungen differieren von den Mittelwerten um 40,9 und 2,8% bei den Lösungen 1, 2 und 3 bezw. Die Beobachtungen sind daher wahrscheinlich weniger zuverlässig als bei den früheren Lösungen. Die beobachteten Werte des Silberniederschlags sind in jedem Falle wie vorher die Summen der Niederschläge, die man bei den 3 oder 4 Experimenten beobachtete, die mit derselben Lösung angestellt wurden.

Die Differenzen zwischen den beobachteten und berechneten Werten sind in derselben Grössenanordnung, wie bei den früheren Lösungen, aber im Falle des Transferenzverhältnisses zeigen sie nicht dieselbe zufriedenstellende Vorzeichenverteilung. Nichtsdestoweniger kann man sagen, dass, wenn man die geringe Zahl der Beobachtungen in Betracht zieht, sowie den grossen Fehler, mit dem sie behaftet sein können, und die möglicherweise beträchtlichen Fehler der benutzten Zersetzungs-Koeffizienten, die Resultate mit der Möglichkeit einer Berechnung wohl verträglich sind, wenn sie diese auch nicht beweisen.

Anscheinend liefern die Differenzen für die Transferenzverhältnisse den Beweis, dass sowohl Annahme (a) bessere Resultate liefert als (b) und dass keine derartige gegenseitige Einwirkung zwischen den Gruppen der betr. Ionen, wie oben vermutet, stattfinden kann. Aber die Zahl der Beobachtungen ist zu klein, um irgend ein sicheres Urteil über jeden Punkt zu ermöglichen.

Lösungen von Kaliumjodid und Chlorkalium.

Schraders Beobachtungen liefern weniger befriedigendes Material, als die Hopfgartners zum Beweise der Berechen-

barkeit, umsomehr, als er (1) nur eine einzige Beobachtung für jede Lösung anstellte, und man daher keine Kenntnis von seiner möglichen Fehlergrenze hat, (2) die Konzentrationen seiner Lösungen nicht in solcher Weise unterschieden hat, um einen Vergleich der Kurven der berechneten Werte mit Kurven der beobachteten Werte zu ermöglichen, (3) die Temperatur bei seinen Beobachtungen nicht angegeben und (4) die Daten zum Einzeichen der Kurven, welche die Verdünnung und ionische Konzentration, und diejenigen, welche die Konzentration und Transferenzzahlen bestimmen, etwas geringfugig sind.

Die folgende Tabelle giebt die Resultate der Rechnungen für die Lösungen von Jodkalium und Chlorkalium, wo die Transferenzverhältnisse die Verhältnisse der Anzahl der Grammionen Jod zu der entsprechenden Anzahl Chlor darstellen, die durch den Strom umgesetzt wurden. Ferner wurden die Rechnungen nur mit Hülfe der Annahme (b) durchgeführt, nach welcher nämlich die Transferenzzahlen dieselben sind, wie in einfachen Lösungen, die eine ionische Konzentration haben, die gleich ist der Konzentration der zusammengesetzten Lösung, bezogen auf die freien Ionen der betr. Elektrolyte.

Tabelle X. Lösungen von KJ und KCl.

Nummer der zusammengesetzten Lösungen	Transferenzverhältnis				Silberniederschlag		
	beobachtet	berechnet	Differenz	Differenz in %	beobachtet	berechnet	Differenz in %
1	0,9968	1,0050	+ 0,008	+ 0,8	0,0850	0,0831	— 2,3
2	0,7037	0,7228	+ 0,0191	+ 2,7	0,1775	0,1713	— 3,5
3	0,49997	0,4968	— 0,0032	— 0,6	0,15315	0,14747	— 3,7
4	0,48639	0,5353	— 0,0489	+ 10,1	0,0861	0,0731	— 15,1

Die Differenzen bei dem Transferenzverhältnis sind von ungefähr derselben Grösse, wie bei der Lösung von Kochsalz und Salzsäure; und, während die prozentuellen Differenzen beim Silberniederschlage grösser sind, sind die Mengen gefallten Silbers geringer und daher bei ihrer Bemessung grösseren prozentuellen Fehlern unterworfen. Die Thatsache, dass geringe Abweichung im Vorzeichen jeder Differenzreihe vorhanden ist, und dass die beiden Differenzreihen entgegengesetzte Vorzeichen haben, muss zurückzuführen sein auf die mangelhafte Bestimmung der Zersetzungskoeffizienten, aber auch ebensogut auf fehlerhafte Extrapolation der Transferenzzahlen der Jodkaliumlösungen. Denn, wenn die Transferenzzahlen zu gross genommen waren, wie das bei den mangelhaften Angaben über dieses Salz leicht eintreten könnte, so würde die Wirkung sein, dass die berechneten Werte der Transferenzverhältnisse vermehrt, die Werte für den Silberniederschlag aber vermindert würden.

In diesem Falle kann von einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den zwei Reihen der verschiedenen Anionen keine Rede sein, da nach Kohlrausch ihre Ionengeschwindigkeiten gleich sind.

Schrader hat nun weiteres Material geliefert, um die Möglichkeit zu beweisen, die elektrischen Eigenschaften der obigen Lösungen durch Messung ihres Leitungsvermögens zu berechnen. Verfasser hat sie dementsprechend nach der Formel der Dissoziationstheorie berechnet:

$$k = \alpha_1 N_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 N_2 \mu_{\infty 2},$$

worin er die Werte der in Betracht kommenden Grössen, die in den obigen Rechnungen verwandt wurden, benutzte, und zwar mit folgendem Resultat:

Tabelle XI. Lösungen von KJ und KCl.

Nummer	Leitungsvermögen		
	beobachtet	berechnet	Differenz in %
1	53,5	57,5	+ 7,5
2	86,6	86,7	+ 0,1
3	95,3	98,3	+ 3,1
4	59,8	62,2	+ 4,0

Die Werte für das Leitungsvermögen sind ausgedrückt in Zahlen, die 10^{-8} mal grösser sind als das Leitungsvermögen von Quecksilber bei 0°C.

Obige Tabelle würde auf den ersten Blick Nichtberechenbarkeit erweisen, aber ob dies der Fall sei oder nicht hängt ab von den möglichen Beobachtungsfehlern. Schrader giebt nicht an, welches seine Fehlergrenze bei seinen Beobachtungen war, aber wir können über diesen Punkt Gewissheit erhalten, wenn man seine Beobachtungen über einfache Lösungen von Jodkalium und Kaliumchlorid mit Resultaten vergleicht, die graphisch aus Kohlrauschs Beobachtungen über Lösungen der ersteren Elektrolyten herrühren, und Kohlrauschs und Archibalds Versuchen (die gut mit einander übereinstimmen) mit Lösungen der letzteren. Die folgende Tabelle liefert das Material für diesen Vergleich:

Tabelle XII.

KJ-Lösungen				KCl-Lösungen			
Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %	Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %
0,03984	42,8	44,4	+ 3,7	0,05142	50,6	54,0	+ 6,7
0,05190	55,2	57,8	+ 4,7	0,07440	73,0	77,0	+ 5,5
0,06148	65,5	67,5	+ 3,1	0,09496	92,3	99,0	+ 7,3
0,06884	73,5	75,2	+ 3,0	0,12352	119,0	128,0	+ 7,6

Aus diesem Vergleich würde erhellen, dass Schraders Beobachtungen über das Leitungsvermögen nicht nur beträchtlichen, zufälligen Fehlern, sondern auch irgend einem methodischen Fehler unterworfen sind, der seine Werte für einfache Lösungen um 3—2% zu klein macht. Wenn man annimmt, dass seine Beobachtungen über zusammengesetzte Lösungen derselben Salze denselben Fehlerquellen unterworfen waren, so folgt, dass die beobachteten Werte der Tabelle XI um einen solchen Betrag erhöht werden müssten. In diesem Falle würden die Differenzen dieser Tabelle mehr gleich und von verschiedenen Vorzeichen werden. Die Resultate sind also wohl verträglich mit der Berechenbarkeit, wenn sie auch nicht beweiskräftig dafür sind.

Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate des Versuchs, das Transferenzverhältnis und den Silberniederschlag für die Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat, auf Grund der einleuchtenden Annahme über die Konstitution der oben erwähnten Lösungen. Das Transferenzverhältnis ist der Anzahl der Grammionen Wasserstoff zu der Anzahl äquivalenter Grammionen Kupfer gleich, die durch den Strom umgesetzt worden sind. Die Berechnungen würden allein mit Hülfe der Annahme (b) durchgeführt.

Tabelle XIII. Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$.

Nummer	Transferenzverhältnis				Silberniederschlag		
	beobachtet	berechnet	Differenz	Differenz in %	beobachtet	berechnet	Differenz in % der beobachteten Werte
1	3,677	4,776	+ 1,099	+ 29,9	0,1238	0,1268	+ 2,5
2	4,005	4,597	+ 0,592	+ 14,8	0,0903	0,0961	+ 6,4
3	3,084	5,339	+ 2,255	+ 73,1	0,1366	0,1691	+ 23,8
4	3,391	9,002	+ 5,611	+ 165,5	0,1743	0,1999	+ 14,7
5	3,285	11,223	+ 3,938	+ 241,7	0,2057	0,2349	+ 14,5
6	2,099	12,430	+ 10,331	+ 492,1	0,2491	0,3275	+ 31,5
7	3,014	7,437	+ 4,423	+ 146,8	0,14145	0,15558	+ 10,0
8	10,417	12,309	+ 1,892	+ 18,2	0,1516	0,1909	+ 25,9
9	3,749	19,639	+ 15,890	+ 423,8	0,22225	0,29679	+ 33,5
10	5,410	25,233	+ 19,823	+ 366,4	0,2501	0,2811	+ 12,4

Wie aus dem Resultat des Versuchs, die Gleichgewichtskonstanten zu berechnen, erwartet werden konnte, ist schon ersichtlich, dass der Versuch einer Berechnung erfolglos war, obgleich die verfugbaren Daten sicherlich gut gewählt sind, um Differenzen wie die obigen ganz unmöglich zu machen, wenn man ähnliche Lösungen solcher Elektrolyte, wie Chlornatrium und Salzsäure hat.

Es würde demnach von Interesse sein, zu erfahren, ob das Leitungsvermögen dieser Lösungen berechenbar ist oder nicht, und zum Glück hat Schrader Beobachtungen über das Leitungsvermögen der beiden obigen zusammengesetzten Lösungen und einer Anzahl einfacher Lösungen ihrer Bestandteile gemacht, die uns in den Stand setzen, die Frage zu beantworten.

Die folgende Tabelle enthält seine Beobachtungen uber einfache Lösungen zusammen mit Werten, welche die Interpolation aus Kohlrauschs Werten für Schwefelsäurelosungen darthun, und Kohlrauschs und Archibalds Werte (die gut miteinander übereinstimmen) fur Kupfersulfatlösungen:

Tabelle XIV.

Leitungsvermögen							
$^1/_2 H_2SO_4$-Lösungen				$\frac{1}{2} CuSO_4$-Lösungen			
Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %	Konzentration	Schrader	Kohlrausch	Differenz in %
0,05506	113	128	+ 13,3	0,13236	46,5	53	+ 14,0
0,10594	216	220	+ 1,9	0,14270	47,2	56	+ 18,6
0,14434	292	292	± 0,0	0,25214	79	85,5	+ 8,2
0,27506	553	532	— 3,8	0,29660	90	96,8	+ 7,6
0,36086	721	692	— 4,0	0,49798	142	143,6	+ 1,1
0,39210	781	750	— 4,0	0,69346	198	184,6	— 6,8

Es scheint aus obiger Tabelle klar hervorzugehen, dass auch bei diesen Lösungen Schraders Beobachtungen über das Leitungsvermögen sowohl mit sehr beträchtlichen zufälligen Fehlern, als auch mit einem gewissen methodischen Fehler behaftet sind, die alle seine untenstehenden Werte fur das Leitungsvermögen um ungefahr 150 zu klein macht und alle obigen um ungefahr 300 zu gross.

Die folgende Tabelle giebt seine Beobachtungen über das Leitungsvermögen der zusammengesetzten Lösungen an, die er untersuchte, zusammen mit den vom Verfasser berechneten Werten.

Tabelle XV.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$.

Nummer	Leitungsvermogen		
	beobachtet	berechnet	Differenz in %
2	79,5	89,0	+12,0
3	159,0	155,0	— 2,5
8	165,5	175,8	+ 6,2
5	362	414,0	+14,4
10	391	491,5	+25,7
6	502	557,0	+11,0

Nimmt man an, dass diese Messungen des Leitungsvermögens denselben Fehlerquellen unterworfen waren wie die an den einfachen Lösungen der einzelnen elektrolysischen Bestandteile, so ist der für Lösungen beobachtete Wert um 8 bis 12 % zu klein. Wird das berichtigt, so würden die Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten erheblich vermindert. Lösungen 3 und 8 sind in derselben zweifelhaften Region, da sie Leitungsvermögen zwischen 150 und 300 haben, von denen daher die beobachteten Werte zu gross sind. Werden sie berichtigt, so werden die Differenzen in diesem Falle vergrössert und so sehr gross werden. Es ergiebt, dass zwar das Leitungsvermögen sehr schwacher Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat berechnet werden kann, dabei für starke Lösung mit einer totalen Konzentration von ungefähr 0,4 Grammäquivalenten pro Liter aufwärts nicht.

Die Nichtberechenbarkeit der Transferenzverhältnisse, des Silberniederschlags

und des Leitungsvermögens mag, wie oben angenommen, auf einen Irrtum über die angenommene Art und Weise der Zersetzung der Schwefelsäure oder auf die Bildung des sauren Salzes in den Lösungen zurückzuführen sein. Die mögliche Einwirkung der beiden Gruppen der verschiedenen Kationen würde zwar offenbar beim Transferenzverhältnis Differenzen vom selben Vorzeichen, wie die gegenwärtig gefundenen haben, hervorrufen, kann aber unbeachtet bleiben, da sie nur in geringem Masse zu den grossen Differenzen beitragt, mit denen man rechnen muss.

Es ist unmöglich, die Einwirkung einer mehrfachen Zersetzung der Säure auf die beobachteten Werte zu bestimmen. Aber die Thatsache, dass sich das Leitungsvermögen offenbar nur für starke Lösungen als unberechenbar herausstellt, würde, trotzdem die berechneten Werte der Gleichgewichtskonstanten eine nahezu ebenso grosse Schwankung bei den schwächeren zeigen als bei den stärkeren, scheinbar ausdrücken, dass die Zersetzungskoeffizienten genügend enge Naherungszahlen sind, und dass die Nichtberechenbarkeit der elektrolytischen Ergebnisse in diesem Falle wahrscheinlich der Hauptsache nach auf eine andere Fehlerquelle zurückzuführen ist. Man kann daher diese Koeffizienten als genau genug annehmen und zu bestimmen versuchen, wie weit man die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten auf Rechnung der Annahme setzen kann, dass sich das saure Salz bildet.

Dass die Anwesenheit des sauren Salzes die beobachteten Werte sowohl als die berechneten für das Transferenzverhältnis beeinflusst, kann folgendermassen gezeigt werden: Schrader fand den Betrag an Wasserstoff und Kupfer, die vom Strome umgesetzt wurden, durch volumetrische Bestimmung der freien Säure und elektrolytische Bestimmung des Kupfers, das in dem Teile seiner Lösungen, der um die Anode herumlag, beim Beginn und Ende jeden Versuchs zu finden war. Es giebt keine ins Einzelne gehende Beschreibung seiner analytischen Methoden, aber man kann annehmen, dass sie derart gewesen ist, dass sie genaue Resultate geben konnten. Die Differenzen zwischen dem Wasserstoff und Kupfer, die in obiger Weise als beim Beginn und Schluss vorhanden bestimmt wurden, wurden für die Beträge angesehen, die vom Strome umgesetzt wurden. Mit saurem Salz in der Lösung würde jedoch diese Differenz für Wasserstoff nicht den umgesetzten Betrag liefern. Man könnte erwarten, dass sich das saure Salz in Kupferkationen und Anionen von HSO_4 zersetzt durch Elektrolyse. Bei der Ausscheidung an der Anode würden die Anionen von HSO_4 die Kupferelektroden angreifen (die Schrader benutzte) und $O_4H_2SO_4$ und $CuSO_4$ bilden. So würde für jedes Grammäquivalent sauren Salzes $\{{}^1/_2 Cu(H_2SO_4)_2\}$, das elektrolysiert wurde, sich ein Grammäquivalent H_2SO_4 bilden an der Anode und ein $CuSO_4$' und folgerichtig würde an der Anode ein Grammaquivalent Saure an der Anode erscheinen, das beim Beginn des Versuchs nicht vorhanden gewesen war. Ueberdies würde sich die relative Konzentration der Lösung nahe bei der Anode, dagegen auf freie Säure und neutrales Salz beständig während der Dauer eines Versuchs ändern, und folgerichtig würden sich einige Moleküle des sauren Salzes (ohne Elektrolyse) in freie Säure und neutrales Salz zersetzen. Hiernach würde die Differenz zwischen der Anzahl äquivalenter Grammionen freier Säure beim Beginn und Ende des Versuchs kleiner sein als die Anzahl, die thatsächlich elektrolysiert wurde, und daher geringer als die Zahl der Grammionen des umgesetzten Wasserstoffs, und zwar um die Summe der Zahl (n), der Grammäquivalente des elektrolysierten sauren Salzes der Zahl (m), der Grammionen, die sich ohne Elektrolyse zersetzten. Die Bestimmung des durch den Strom ausgeschiedenen Betrages an Kupfer würde nicht irrtümlich sein.

Der beobachtete Wert der Transferenzverhältnisse wäre demnach irrtümlich. Stellen h und c bezw. Schraders Bestimmungen der Anzahl der Grammione Wasserstoff und der äquivalenten Grammione Kupfer dar, die umgesetzt wurden, so würde das wahre Verhältnis sein:

$$\int = \frac{h + n + m}{c} = r\left(1 + \frac{n + m}{h}\right)$$

worin r den von Schrader beobachteter Wert bedeutet.

Der berechnete Wert würde auch irrig sein. Denn bei saurem Salz in der Lösung würde die Formel zur Berechnung nicht die bereits bekannte sein, sondern vielmehr:

$$\int = \frac{\alpha_1' N_1' \mu_{\infty_1}'}{\alpha'_2 N'_2 \mu_{\infty_2}' v_2 + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty_3} v_3},$$

wo die Striche neue Werte in einigen der Grössen in der früheren Lösung andeuten, und das saure Salz mit 3 bezeichnet ist. Da jedes Grammäquivalent des sauren Salzes, das sich gebildet hat, der Säure und dem neutralen Salze je ein Grammaquivalent entzogen hat, so ist

$$N_1' = N_1 - N_3 \text{ und } N_2' = N_2 - N_3$$

hiernach

$$\int = \frac{\alpha'_1 N_1 \mu_{\infty_1} v'_1 \left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}{\alpha'_2 N_2 \mu_{\infty_2} v'_2 \left(1 - \frac{N_3}{N_2}\right) + \alpha_3 N_3 \mu_{\infty_3} v_3}$$

Dieser Ausdruck kann natürlich nicht seinem Werte nach bestimmt werden, man weiss aber, dass α'_1 und α'_2 etwas grösser sein werden als α_1 und α_2 bezw., und dass von v'_1 und v'_2 das eine etwas grösser, das andere etwas kleiner sein wird als v_1 und v_2 bezw. Man kann daher setzen:

$$\int = pR \frac{1 - \frac{N_1}{N_3}}{1 - \frac{N_3}{N_2}\left(1 - \frac{\alpha_3 \mu_{\infty_3} v_2}{\alpha'_2 \mu_{\infty_2} v_2'}\right)},$$

wo p einen Faktor bedeutet, der nicht sehr von der Einheit verschieden ist, und R das Transferenzverhaltnis, das durch die fruhere Formel bestimmt wurde.

Da das saure Salz komplizierter ist als das neutrale, so kann man vielleicht erwarten, dass es leichter zersetzt wird, in welchem Falle α_3 grösser sein kann als α_2; da es ein komplizierteres Anion hat, von dem man daher annehmen kann, dass es bei seiner Bewegung auf grösseren Widerstand stossen wird, so kann man erwarten, dass μ_{∞_3} kleiner ist als μ_{∞_2}, und aus demselben Grunde kann man erwarten, dass v_3 grösser sein wird als v_2. Der Faktor, mit dem also $\frac{N_3}{N_2}$ in obigem Ausdruck multipliziert ist, wird daher wahrscheinlich sich wenig von 0 unterscheiden. Man kann daher als Annäherung setzen:

$$\int = pR\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right) : \left(1 - q \cdot \frac{N_3}{N_2}\right)$$

wo ρ der Faktor ist, der sich wenig von Null unterscheidet.

Es folgt hieraus, dass:

$$\frac{R - r}{r} = \frac{\left(1 + \frac{n + m}{h}\right)\left(1 - q\frac{N_3}{N_2}\right) - p\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}{p\left(1 - \frac{N_3}{N_1}\right)}$$

ist. Die prozentualen Differenzen für das Transferenzverhältnis in Tabelle XIII sollten so, rund ausgedrückt, die Werte dieser Ausdrücke multipliziert mit 100 sein.

Dieser Ausdruck macht es wahrscheinlich, dass 1. die Differenzen in allen Fällen positiv sein werden, 2. dass, je grösser N_3, n und m sind, d. h. die Grammäquivalente des sauren Salzes in der ursprünglichen Lösung, die der Elektrolyse unterworfene Anzahl, und die während eines Versuchs auf nicht elektrolytischem Wege zersetzte Anzahl an der Anode, um so grösser wird die prozentuale Differenz sein, und 3., dass eine derartige Differenz rasch mit diesen Grössen wachsen wird.

Nun wird aber der Gehalt an saurem Salze in einer Lösung mit der Konzentration der Lösung bezogen auf den in geringer Menge vorhandenen Elektrolyten zunehmen, und der durch Elektrolyse zersetzte Betrag wird mit dem Gehalt in der Lösung wachsen. Der Betrag, der an der Anode während eines Versuchs in freie Ionen und neutrales Salz zersetzt wurde, wird mit dem Verhältnis der Konzentration der Losung bezogen auf den in grösserer Menge vorhandenen Elektrolyten zu der Konzentration bezogen auf den anderen. Da Schrader bei seinen Versuchen Kupferelektroden benutzte, so würde an der Anode die Konzentration bezogen auf Kupfersulfat während eines Versuchs beständig zu-, die Konzentration bezogen auf Saure abnehmen. In allen Fällen daher, in welchen ursprünglich mehr Salz als Säure vorhanden war, jedenfalls beträchtlich mehr, würde wahrscheinlich einc Zersetzung des sauren Salzes ohne Elektrolyse erfolgen, und m würde positiv sein. Nur in Fällen, in denen mehr Saure alz Salz in der ursprünglichen Lösung zugegen war, wäre es wahrscheinlich, dass m negative Resultate haben könnte.

Die folgende Tabelle, die in runden Zahlen die Konzentration der Lösungen bezogen auf $\frac{1}{2} H_2SO_4$ und $\frac{1}{2} CuSO_4$ (N_1 und N_2 bezw.), ferner die totale Konzentration $(N_1 + N_2)$, schliesslich die relative Konzentration $(N_1 : N_2)$ und die prozentualen Differenzen für das Transferenzverhältnis angiebt (die entsprechenden Differenzen für den Silberniederschlag und das Leitungsvermögen sind ebenfalls aufgenommen, da spater darauf Bezug genommen werden soll) ermöglicht es, ein Urteil darüber zu bilden, bis zu welchem Grade die Annahme, dass saures Salz in der Lösung zugegen ist, diese Differenzen erklärt. Die Lösungen sind in zwei Abteilungen geordnet; die in der ersten enthalten weniger Salz als Säure, die in der zweiten umgekehrt, und in jeder Abteilung sind sie geordnet nach ihrer Konzentration bezogen auf die in geringerer Menge anwesenden Elektrolyten.

Tabelle XVI.
Lösungen von H_2SO_4 und $CuSO_4$

No.	N_1	N_2	$N_1 + N_2$	$\frac{N_1}{N_2}$	Differenzen in %		
					Transferenzverhältnisse	Silberniederschlag	Leitungsvermögen
2	0,028	0,066	0,094	0,42	+ 14,8	+ 6,4	+ 12,0
1	0,042	0,104	0,146	0,40	+ 29,9	+ 2,5	—
3	0,053	0,126	0,179	0,42	+ 73,1	+ 23,8	— 2,5
7	0,063	0,111	0,174	0,57	+ 146,8	+ 10,0	—
4	0,093	0,167	0,260	0,54	+ 165,5	+ 14,7	—
5	0,138	0,249	0,387	0,55	+ 241,7	+ 14,5	+ 14,4
6	0,196	0,347	0,543	0,57	+ 492,1	+ 31,5	+ 11,0
8	0,072	0,071	0,144	1,03	+ 18,2	+ 25,9	+ 6,2
9	0,155	0,147	0,302	1,05	+ 443,8	+ 33,5	—
10	0,180	0,148	0,329	1,22	+ 366,4	+ 12,4	+ 25,7

Die Differenzen der Transferenzverhältnisse, auf die wir uns jetzt beschränken, sind, wie erwartet, alle positiv. Die Lösungen der ersten Abteilung sind angeordnet nach ihrer Konzentration, bezogen auf die Säure und den Elektrolyten, der in geringerer Menge anwesend ist, und sind infolgedessen auch angeordnet nach ihrer Konzentration, bezogen auf das saure Salz N_3 und daher auch nach der Menge des durch Elektrolyse zersetzten sauren Salzes (n). In allen ist so viel mehr Salz als Säure enthalten, dass in allen Fallen sich ein Teil der Säure in Säure und saures Salz zersetzen wird während der Elektrolyse, d. h. m wird positiv sein, und die relativen Werte von $N_1 : N_2$ und N_1 sind derartig, dass die Anordnung der Lösungen wahrscheinlich auch der Anordnung nach der Grösse von m entspricht. Da nun die Lösungen angeordnet sind nach der Grösse aller drei Quantitäten N_3, n und m, so kann man erwarten, dass sie auch nach dem Betrage ihrer Differenzen angeordnet sein werden. Ferner kann man erwarten, dass die Differenzen an Grösse sehr rasch zunehmen werden, Erwartungen, die die Tabelle vollauf bestätigt.

Die Lösungen der zweiten Abteilung enthalten weniger Salz als Säure, und da sie angeordnet sind nach ihrer Konzentration bezogen auf Salz, so sind sie auch angeordnet nach der Konzentration N_3, bezogen auf das saure Salz, und folglich auch angeordnet nach der Grosse von n. Nummer 8 und 9 enthalten jede ungefahr gleiche Beträge von Salz und Säure. Man kann daher erwarten, dass für sie m sehr kleine Werte annimmt, entweder positive oder negative. Danach werden diese beiden geordnet sein nach der Grösse ihrer Differenzen, und da No. 9 zweimal soviel Salz enthält als No. 8, so kann man erwarten, dass diese Differenz die weitaus grössere von beiden ist. No. 9 und 10 enthalten gleiche Beträge von Salz und danach ungefähr gleiches Gehalt an saurem Salz. Da aber No. 10 viel mehr Säure enthält als No. 9, so kann man erwarten, dass für sie das m negativ wird und einen beträchtlichen negativen Wert hat. So kann man erwarten, dass die Differenz von No. 10 nur wenig grösser oder vielleicht gar kleiner ist, als die von No. 9. Auch diese Erwartungen sind vollständig verwirklicht.

Der beobachtete Wert des Silberniederschlags würde natürlich durch das Vorhandensein des sauren Salzes nicht berührt werden, aber wohl der berechnete Wert. Die korrekte Berechnungsformel würde nicht die ursprünglich gegebene sein, sondern:

$$q' = \frac{a}{v_1}\left(\frac{m_1}{a_1} + n + m\right) + a\left(\frac{m'_2}{a_2} \cdot \frac{1}{v'_2} + \frac{m''_2}{a_2} \cdot \frac{1}{v''_2}\right)$$

worin m'_2, m''_2 die Anzahl Gramm von Kupfer bezeichnen, die vom Strom umgesetzt wurden, veranlasst durch die Leitung durch neutrales und saures Salz bezüglich, und wo v'_2, v''_2 die Transferenzzahlen für die Kupferionen in den beiden Fällen darstellen. Wenn man demnach bemerkt, dass

$$m_2 = m'_2 + m''_2 \text{ und } m''_2 : a_2 = n,$$

und dass v_1, die Transferenzzahl für das Kation in der Schwefelsäure, ungefähr zwei und ein halb mal so gross als v_2, die Transferenzzahl für das Kation in Kupfer bekannt ist, so hat man:

$$\frac{q - q'}{q'} = \frac{\frac{m'_2}{a_2}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v'_2}\right) + n\left(\frac{3}{5\,v_2} - \frac{1}{v''_2}\right) - \frac{m}{2\,v_2}}{\frac{m_1}{a_1\,v_1} + \frac{m_2}{a_2\,v_2} - \left[\frac{m'_2}{a_2}\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v'_2}\right) + n\left(\frac{3}{5\,v_2} - \frac{1}{v''_2}\right) - \frac{m}{2\,v_2}\right]}$$

Da der bezeichnete Wert q' aber eine Annäherung an den wahren Wert ist und demzufolge auch an den beobachteten, so werden die Differenzen beim Silberniederschlag in den Tabellen XIII und XVI durch die hundertfachen Werte dieses Ausdruckes wiedergegeben werden.

Trotzdem der Ausdruck so kompliziert ist, so kann man sich doch eine Vorstellung von seinem Vorzeichen und seiner Grösse machen. $m'_2 : a_2$ wird im Vergleich zu n, und n bei den meisten Lösungen im Vergleich zu m gross sein. Da v'_2 und v_2, die Transferenzzahlen für schwachere und stärkere Lösungen von $CuSO_4$ sind, so wird v_2' grösser sein als v_2, und der Ueberschuss der einen über der anderen wird um so grösser sein, je grösser n ist. Demnach wird das erste Glied im Zähler positiv sein. Da die Geschwindigkeit des zusammengesetzten Ion HSO_4 viel geringer sein wird als die von SO_4, so wird v''_2 viel grösser sein als v_2. Demnach würde das zweite Glied des Zählers, gleichgiltig ob positiv oder negativ, sehr klein sein. Das dritte Glied wird für einige Lösungen positiv, für andere negativ, aber offenbar im Allgemeinen klein sein. Demnach kann man erwarten, dass der Zähler positiv sein wird. Die beiden ersten Glieder des Zählers sind positiv und gross, das dritte ebenfalls positiv, aber verhältnismässig klein. Demnach kann man erwarten, dass der Nenner und also auch der ganze Ausdruck positiv sind.

Da der Ausdruck m_1 und n_2 beobachtete Grössen enthielt, die mit starkem Fehler behaftet sind, so wird die verhaltnismässige Grösse der Differenzen, die von ihnen bezeichnet werden, in grösserem oder geringerem Massstabe durch Beobachtungsfehler verschleiert werden.

Da bei Schraders Lösungen N_1 und N_2 zusammenwachsen, so wachst N_2 mit N_3. Demzufolge wachsen auch $m_2 : n_2$ sowohl als n, und also auch $m'_2 : a_2$ und $1 : v_2 - 1 : v'_2$ mit N_3. m wächst wahrscheinlich gleichfalls. Da aber beide Faktoren des ersten Ausdrucks der ersten Glieder des Zählers wachsen, so kann man erwarten, dass der Zähler im ganzen vergrössert wird. Auch der Zähler wird wachsen, denn die beiden ersten Ausdrucke werden stärker wachsen, als der letzte. Es ist nun nicht möglich zu sagen, ob er in grösserem oder kleinerem Verhältnisse wachsen wird, als der Zähler, oder demgemäss die Differenzen mit dem Gehalt an saurem Salzwasser, oder nicht. Aber es ist klar: wenn dem so ist, so kann der Zuwachs in keiner Weise so schnell erfolgen als beim Transferenzverhältnis. Offenbar wird also solch ein Zuwachs kaum hervortreten, je grösser $m'_2 : a_2$ ist im Verhältnis zu $m_1 : a_1$. Die Tabelle XVI scheint zu beweisen, dass in der ersten Abteilung, die Lösungen mit mehr Salz als Säure enthält, bei denen daher $\frac{m_2}{a_2}$ und auch $\frac{m'_2}{a_2}$ vergleichsweise gross sind gegenüber $\frac{m_1}{a_1}$, die Differenzen mit der Konzentration der Lösungen wächst, während sie bei der zweiten Abteilung, bei der $\frac{m_2}{a_2}$ kleiner ist im Verhältnis zu $\frac{m_1}{a_1}$, abzunehmen scheinen. Mit Rücksicht auf die Lösungen der zweiten Abteilung ist zu bemerken, dass sie wahrscheinlich negativ ist. Obgleich daher in Lösung 8 m klein sein wird, so kann man doch erwarten, dass die Differenz von 8 beträchtlich grösser sein wird, als die Differenz für die Lösung der ersten Abteilung, die mit Bezug auf den in geringerer Menge vorhandenen Elektrolyten gleich konzentriert sind, z. B. No. 7 oder 4. Was No. 10 angeht, so wird ihr m negativ und vielleicht beträchtlich sein, ihr $\frac{m_1}{a_1}$ wird grösser sein im Verhältnis zu ihrem $\frac{m_2}{a_2}$ und ihrem $\frac{m'_2}{a_2}$, als im Falle No. 9, und ihre kleine Differenz ist nicht erstaunlich.

Die berechneten Werte des Leitungsvermögens würden natürlich durch die Gegenwart des sauren Salzes beeinträchtigt werden, aber die beobachteten Werte sind mit einem so grossen Fehler behaftet, dass

es zwecklos ist, bis ins Einzelne zu untersuchen, welches die Wirkung sein würde. Allgemein kann man annehmen, dass die Entstehung jedes Grammäquivalents sauren Salzes ein Grammäquivalent der Säure an der Beteiligung an der Leitung des Stromes hindert und gleichsam die Anionen des Salzes belastet, sodass sie nicht mehr so gut leiten können, als vorher. Demnach werden die wahren Werte geringer sein, als die ohne Berücksichtigung der Entstehung des sauren Salzes berechneten. Je grösser also der Betrag des gebildeten sauren Salzes ist, um so grösser wird der Ueberschuss solcher berechneten Werte über die beobachteten sein. Tabelle XVI zeigt eine Neigung zu grösseren Differenzen bei Lösungen hoher Konzentrationen, bezogen auf den in geringerer Menge anwesenden Elektrolyten.

Die Annahme, dass in Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat sich das saure Sulfat in gewissem Grade bildet, erklärt daher das Vorzeichen und die relative Grösse der Differenzen zwischen berechneten und beobachteten Werten so vollständig in Bezug auf Transferenzverhältnisse, Silberniederschlag und Leitungsvermögen, dass wenig Zweifel mehr bleibt, dass die Nichtberechenbarkeit dieser Grössen für diese Lösungen grösstenteils auf diese Quelle zurückzuführen ist.

Endergebnis.

Man kann die Ergebnisse der obigen Erörterung wie folgt zusammenfassen: Bei den Lösungen von Kochsalz und Salzsäure, den einzigen, bei welchen der Beweis in befriedigender Weise geführt werden kann, ist die Möglichkeit erwiesen worden, mit Hülfe der Dissoziationstheorie meistens näherungsweise und wahrscheinlich innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers, eine vollständige Berechnung der Transferenz durchzuführen, d. h., das Verhältnis der Anzahl äquivalenter Grammkationen der beiden Elektrolyte, die durch den Strom durch einen Querschnitt der Zelle umgesetzt wurden, zu berechnen. Ferner kann man eine so vollständige Berechnung, wie die Daten nur immer gestatten, des totalen Betrags der beiden Kationen, die zuerst an den Kathoden auftreten, durchführen, und es ist bewiesen, dass es möglich ist, diese Berechnungen auf Grund einer der beiden Annahmen über die Geschwindigkeiten der Kationen durchzuführen, nämlich der Annahmen, a) dass sie für jeden Elektrolyten dieselben sind, wie sie in der einfachen Lösung der Elektrolyten sein würden, dessen Konzentration gleich ist der Konzentration der komplexen Lösung, bezogen auf den betr. Elektrolyten, oder b) dass sie dieselben sind, wie sie in einer einfachen Lösung sein würden mit einer Konzentration der Ionen, die gleich ist der Konzentration der komplexen Lösung, bezogen auf die Ionen der Elektrolyten, wobei die zweite Annahme etwas bessere Resultate ergab. Dazu sind die Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Werten derartig, dass sie die Vermutung einer gegenseitigen Einwirkung zwischen den Kationen der betr. Elektrolyse nahe legen, wodurch ein Kation mit der grösseren Geschwindigkeit etwas aufgehalten, das andere etwas beschleunigt wird.

Von Hopfgartners Beobachtungen über Lösungen von Chlorbarium und Salzsäure ist bewiesen worden, dass sie wohl verträglich, wenn auch nicht beweiskräftig für die Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses und der Gesamtzahl äquivalenter Grammionen sind, die an der Kathode erscheinen.

Von Schraders Beobachtungen über Lösungen von Jodkalium und Kaliumchlorid wurde gezeigt, dass sie ebenfalls wohl verträglich, wenn auch nicht beweiskräftig sind für die Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses, die Gesamtzahl der sich ausscheidenden Grammionen und des Leitungsvermögens.

Schraders Beobachtungen endlich über Lösungen von Schwefelsäure und Kupfersulfat haben sich als unverträglich mit der Berechenbarkeit des Transferenzverhältnisses, der Gesamtmenge der ausgeschiedenen Ionen und des Leitungsvermögens bewiesen, und zwar wenn man annimmt, dass die Lösungen zwei Elektrolyte mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten. Aber von Differenzen zwischen den beobachteten und den auf Grund obiger Annahme berechneten Werten ist erwiesen worden, dass man imstande ist, sowohl ihr Vorzeichen und ihre relative Grösse durch die Annahme zu erklären, dass das saure Kupfersalz in der Lösung vorhanden ist.

FORTSCHRITTE IN DER ENTWICKELUNG DER SEKUNDÄRBATTERIEN IN DEN LETZTEN 25 JAHREN.

Erwartungen, die wiederholt auf das Aeusserste gesteigert, aber ebenso oft vereitelt wurden, voreilige und übertriebene Aussagen, Vermutungen, die man feierlich als Thatsachen hingestellt — auf der anderen Seite mühevolle Experimente, Beobachtung der geringsten Einzelheiten, welche sich aus einem langsamen, aber steten Fortschritt ergaben: das ist das Kennzeichen in der Entwicklung der Akkumulatoren in den letzten 25 Jahren.

Wie bekannt wurde die elektromotorische Kraft der aus Bleisuperoxyd bestehenden Elektroden von Schönbein (1838), de la Rive (1843) und Wheatstone (1843) entdeckt. Die Eigenschaft, welche sein verteiltes Blei besitzt, grosse Mengen Wasserstoff aufzunehmen, wurde von Linsteden (1854) bemerkt, während Gaston Planté mehr Wert legte auf systematische Experimente mit Bleiplatten in verdunnter Schwefelsäure, um den Sekundärstrom nutzbar zu machen, was zu dem allgemeinen Gebrauch dieses Metalls in den Akkumulatoren führte.

Obgleich Planté die ersten Ergebnisse seiner Studien schon im Jahre 1859 veröffentlichte, nahm er doch erst 20 Jahre später, während welcher Zeit die Verbesserungen der Dynamomaschinen die Erzeugung der Elektrizitat so sehr viel leichter und billiger gemacht hatten, seine Arbeiten wieder auf und überraschte die elektrische Welt durch seine interessanten Untersuchungen.

Die elektrischen Eigenschaften der ursprünglichen Planté'schen Zellen waren ausgezeichnet und halten den Vergleich mit den meisten anderen Typen aus; nur war der Prozess zu langsam und kostspielig, um seine Anwendung für Handelszwecke zu gestatten.

Im Jahre 1880 fasste Faure den Gedanken, die Kosten zu verringern und die Kapazität zu vermehren, indem er Bleiplatten mit einer Schicht von Bleioxyden oder Salzen überzog, was ihre Bildung durch den elektrischen Strom beförderte; den Ueberzug hielt er dadurch fest, dass er die Elektroden in Pergamentpapier oder Filz einhüllte. Die schnelle Zerstörung der umhüllenden Materialien und die Bildung von Sulfat zwischen der Platte und ihrem Ueberzug führten jedoch zur Auflösung des wirksamen Materials und zu einem Kurzschluss der Zelle, Uebelstände, welche dadurch vermieden wurden, dass man dasselbe in Vertiefungen oder Zwischenräume in der Platte selbst legte. Diese Methode wurde von Sellon und Volckmar angegeben.

Die Faure-Sellon-Volckmar-Patente haben lange Zeit hindurch die Akkumulatorenindustrie beherrscht, und es kann gleichzeitig nicht oft genug hervorgehoben werden, dass die Beharrlichkeit und der Mut, welchen diese Pioniere der Wissenschaft nicht selten angesichts der entmutigenden Misserfolge, welche in einer neuen Industrie nur zu häufig eintreten, gezeigt haben, die Sympathie und das Lob jedes Einzelnen verdienen, der auch nur geringes Interesse für Sekundärbatterien zeigt.

Faures Erfindung wurde in gewissen Teilen mit unbegrenzter Begeisterung begrüsst. Es wurde als eine bemerkenswerte Thatsache hingestellt, dass 50 Zellen, welche einen Teil von mehreren Tonnen solcher Faure-Akkumulatoren bildeten, die für Amerika bestimmt waren und vollgeladen an Bord gebracht wurden, während der ganzen Reise zwei 8-kerzige Edisonlampen im Rauchsalon und gelegentlich einige andere Lampen im Maschinenraum gespeist haben. Herr Philippert gab, wie wir mit beifolgenden Ausführungen der „Electrical World" entnehmen, bei einer allgemeinen Zusammenkunft der »Faure Electrical Accumulator Co.« seinen erhöhten Erwartungen in folgenden Worten kund: »Wir sehen in uns die einzigen Besitzer einer der grössten Erfindungen des Jahrhunderts. Der einzig praktische und sparsame Akkumulator ist der Faure-Sellon-Volckmar. Alles führt uns zu dem Glauben, dass dieser nicht wird übertroffen werden.«

Verbesserungen, welche aber, was den Planté-Akkumulator betrifft, hauptsächlich eine schnellere Herstellung beim Faure-Akkumulator und seinen Abarten, oder ein besseres Zusammenhalten des wirksamen Materials anstrebten, traten jetzt überall auf, aber viele von ihnen waren äusserst wertlos, und nur wenige gaben zu wichtigen und dauernden Fortschritten Anlass.

Wissenschaftliche Untersuchungen hielten Schritt mit praktischen Arbeiten und unterstützten dieselben. Eine der frühesten wissen-

schaftlichen Erörterungen haben wir in Professor Silvanus Thompsons Abhandlung »The Storage of Electricity«, welche im Jahre 1881 vor der »Society of Arts« vorgelesen wurde. Er giebt darin einen historischen Ueberblick, erklärt die chemischen Veränderungen während der Ladung und Entladung und giebt Andeutungen über die zukünftigen Anwendungen der Sekundärbatterien. Unter anderen wertvollen Beiträgen zu der Kenntnis und Chemie der Sekundärbatterien mögen diejenigen von Dr. Frankland, gelesen vor der »Royal Society«, und von F. Barker, bei dem Kongress der »American Association for the Advancement of Science« erwähnt sein. Gladstone und Tribe zollten der Rolle, welche das Bleisulfat bei der Ladung und Entladung spielt, besondere Aufmerksamkeit und sie kamen zu dem Urteil, dass dieses oft verwünschte Produkt, weit davon entfernt nachteilig zu sein, sogar absolut notwendig ist, um einen Akkumulator in Stand zu setzen, seine Ladung zu behalten.

Wahrscheinlich wurde die erste elektrische Lichtanlage in England, bei welcher Akkumulatoren einen wichtigen Anteil nahmen, gegen Ende des Jahres 1882 in den Geschäftsräumen der »Electrical Power Storage Company« in der Old Broad-Strasse eingerichtet, und ungefähr um dieselbe Zeit wurde das erste elektrische Boot in England von Akkumulatorenbatterien getrieben. Die »Electricity« trat zum ersten Mal vor die Oeffentlichkeit.

Phasenströme wurden oft zum Laden benutzt, und um ein Umkehren des Stromes zu verhüten, wurden selbstthätige Vorrichtungen in den Stromkreis eingeschaltet, welche ein Läutewerk in Thätigkeit setzten und auf diese Weise die Aufmerksamkeit des Wärters erweckten.

Bei den ersten Anfängen hegte man grosse Erwartungen bezüglich der Anwendung der Akkumulatoren zu Traktionszwecken und im Jahre 1883 wurden in England die ersten Versuche in Aston und Kew und auf dem Kontinent in Paris ausgeführt. Viele ähnliche Versuche wurden dann von Zeit zu Zeit in Europa sowohl als auch in den Vereinigten Staaten gemacht, und obgleich viele von ihnen vom technischen Standpunkte aus zufriedenstellend und nach glaubwürdigen Aussagen im Vergleich mit Pferdebetrieb sparsamer waren, bieten erst jetzt, d. i. 15 Jahre nach den ersten Experimenten die in der Herstellung der Akkumulatoren gemachten Fortschritte eine sichere Garantie zur Verwirklichung der solange aufgeschobenen Hoffnungen.

Inzwischen hat sich das Publikum eifrig dieser wunderbaren elektrischen Apparate bedient, und die »Electrical Power Storage Company« begann nicht nur den Bedarf zu decken, sondern bot sogar eine Garantie, in welcher folgendes dargethan ist: »Wenn der Akkumulator richtig behandelt wird, ist die effektive Abgabe 90% von der aufgespeicherten elektrischen Energie. Wir mussten vorher mit einem weit geringeren Wirkungsgrad zufrieden sein."

Es wurden nun brauchbare Systeme erdacht, die Elektrizität an Hilfsstationen zu erzeugen und sie mit Hilfe von Akkumulatorenbatterien zu verteilen, und der von William Thomson im Jahre 1881 gemachten Angabe Folge leistend, redete Professor Ayrton in einem in der »London Institution« im Jahre 1883 gehaltenen Vortrag von einer Verteilung, bei welcher eine grosse Zahl Akkumulatoren hintereinander geschaltet von einem kleinen hochgespannten Strom geladen werden, während die Entladung in Sätzen mit niedrigerer Spannung erfolgt. Männer der Wissenschaft und praktische Ingenieure begannen den Sekundärbatterien für die Zukunft eine wichtige Rolle zuzuschreiben, und Dr. Wilhelm Siemens empfahl in einem Vortrage vor den Mitgliedern des Vereins der Zivilingenieure ihre Anwendung zu Strassenbahnen und Fahrzeugen anderer Art.

Nachdem Wasserkräfte der Elektrizität ihre Dienste leisten mussten, wurde eine elektrische Lichtanlage, von hydraulischen Kräften und Akkumulatoren getrieben, in der Stadt Nantua in Frankreich mit Erolg eingerichtet. Temporäre Lichtanlagen mit Akkumulatorenbetrieb traten in Erscheinung, so waren Batterien in Gebrauch bei einer Soirée in Guys Hospital und bei einer Besprechung im Anschluss an die Versammlung des »Iron and Steel Institute« in Middlesborough im Oktober 1883. Im Januar 1884 blendeten auf den Köpfen der Feeen in der »Drury Lane« Pantomime elektrische Lampen, die von kleinen tragbaren Batterien gespeist wurden, die Zuschauer.

Auch die elektrische Beleuchtung der Eisenbahnwagen wurde eingeführt. Die Züge zwischen Victoria und Brighton im Jahre 1882 und einige Jahre später die zwischen New York und Washington in den Vereinigten Staaten und in Deutschland zwischen Frankfurt und Fulda waren die ersten. Die Batterien wurden in dem Packwagen untergebracht, während bei den im Jahre 1885 auf der Lancashire und Yorkshire-Bahn ausgeführten Versuchen jeder Wagen seine

eigene Batterie hatte, damit das Licht weiter brennt, auch wenn der Zug reisst. Um die Mitte des Jahres 1883 machte man im Hauptpostamt Versuche mit Sekundärbatterien auf Telegraphenleitungen unter der Leitung des Chefingenieurs Preece, welche gute Resultate lieferten.

Folgende Stelle in einem Briefe, den Gaston Planté im März 1885 an seinen Freund schrieb, welcher eine seiner Batterieen in England verwendete, möge als interessant wiedergegeben werden. »Anstatt dass die Platten mit der Zeit schlecht werden (wie es mit denen der Fall ist, auf welche man künstliche Schichten von Superoxyd gebracht hat), werden sie unter der elektrolytischen Einwirkung immer tiefer und tiefer von Peroxyd durchdrungen, welches sich mit den Platten vollständig verbindet, ohne dass sie ihre Festigkeit einbüssen.« Eine zwölfjährige praktische Erfahrung hat die Richtigkeit von Plantés Meinung bestätigt.

Während man bis dahin übertriebene Erwartungen auf die Sekundärbatterien hegte bezüglich ihrer Dauerhaftigkeit und Sparsamkeit bei Strassenbahnen, der Einfachheit ihrer Behandlung, und während bis dahin unbedeutende Versuche mit einem kühnen, glücklichen Schlage glänzende Erfolge zu erhaschen suchten, folgte jetzt zu Anfang des Jahres 1885 eine Periode geduldiger und ununterbrochener Arbeit, welche im grossen Ganzen einen stetigen Fortschritt zur Folge hatte, denn etwaige Misserfolge gaben nur erneuten Anlass zu weiteren Anstrengungen und führten schliesslich zu endgiltigen Erfolgen.

In der ganzen zivilisierten Welt verbreiteten sich jetzt häusliche Lichtanlagen, in denen Akkumulatoren eine wichtige Rolle spielten. Die »Edison Swan Company« in New York, welche früher eifrig gegen die Anwendung der Sekundärbatterien gewirkt hatte, empfahl nun ihre Annahme, und sechs Jahre später wurde zu den Hauptstellen einer der »Edison-Stationen« in New York eine Akkumulatorenanlage hinzugefügt.

Die Akkumulatorenfabrikanten fühlten die Wichtigkeit verbesserter mechanischer Konstruktionen, und es drängte sich ihnen namentlich die Notwendigkeit auf, solche Vorrichtungen zu treffen, welche einen Kurzschluss durch herabfallendes Material vermeiden, aber zugleich die entgegengesetzten polaren Elektroden gesondert haben. Auf diese Weise wurde von vielen grossen Fabriken praktischere Anordnungen erzielt. Zur selben Zeit wurde auch das spezifische Gewicht des Elektrolyts allgemeiner gewürdigt als ein Merkmal, ob die Zelle in geladenem oder entladenem Zustande sich befindet. (Schluss folgt).

REFERATE.

Gewinnung von Phosphor mit Hilfe des elektrischen Stromes. (Eli. Rdsch. 1900. 77.)

Sämtlichen bisherigen Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus phosphorsäurehaltigen Materialien mittels des elektrischen Stromes haftet der Mangel an, dass dieselben operationsweise ausgeführt werden müssen, d. h. dass die Zersetzungsgefässe nach jeder Operation von den dabei sich ergebenden Rückständen befreit und dann mit neuem Zersetzungsmaterial beschickt werden müssen. So setzen Parker, Robinson & Readmann rohe oder mit Schwefelsäure aufgeschlossene Phosphate mit Sand und Kohle gemengt dem elektrischen Strome aus und gewinnen auf diese Weise Phosphor, aber sie müssen nach jeder Operation die Kalkschlaken aus dem Zersetzungsgefäss entfernen.

Das vorliegende Verfahren von L. Dill bezweckt, die Darstellung des Phosphor kontinuierlich zu gestalten, derart, dass stets in dem Zersetzungsgefässe nur neue Mengen Zersetzungsmaterial nachgefüllt werden, und die Darstellung des Phosphors somit in permanentem Betrieb erhalten werden kann. Als Ausgangsmaterial wird freie Phosphorsäure benutzt und derselben zur Erhöhung der Leitfähigkeit und zur Unterstützung des chemischen Vorganges Holzkohle oder Koks zugefügt. Beide Substanzen, Phosphorsäure und Kohle, hinterlassen bei der Elektrolyse keinen oder nur minimalen Rückstand. Die Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den früheren, sind Arbeits-, Wärme-, Kraft- und Materialersparnis, sowie bessere Ausbeute und ungefährlicheres Arbeiten.

Zur Ausführung des Verfahrens bedient man sich besonderer Zersetzungsapparate, wie ein solcher in schematischer Ausführung in nebenstehender Figur dargestellt ist. In derselben bezeichnen die beigesetzten Buchstaben folgende Bestandteile des Apparates: H ein Handrad zur Stromregulierung, C das Elektrolysiergefäss, bestehend aus einem Thonzylinder mit Deckel und der

Kohlenelektrode K_2 als Boden und E die Einfüllöffnung. Die Stärke und die Spannung des anzuwendenden Stromes sind nicht bestimmt, sondern beide hängen immer von der Grösse der zur Verwendung kommenden Apparate und der Anordnung der Elektroden ab.

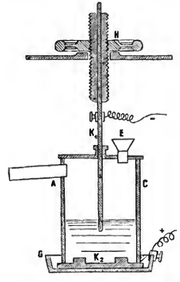


Fig. 30. Schematische Darstellung eines Zersetzungsapparates bei der Gewinnung von Phosphor mit Hilfe des elektrischen Stromes.

Zur Erläuterung des Verfahrens sei folgendes Beispiel vorgeführt. Man konzentriert Phosphorsäure auf etwa 60 bis 70° B, vermischt dieselbe in heissem Zustande mit grobem Kohlenpulver, und zwar etwa $^1/_4$ bis $^1/_5$ des Gewichtes der Phosphorsäure, füllt sie durch die Einfüllöffnung warm in das Elektrolysiergefäss ein, in welcher sie mit Hilfe der Kohlenelektroden K_1 und K_2 der Elektrolyse unterworfen wird. Hierbei wird vorteilhaft mit einer Spannung von 120 Volt und einer Stromstärke von 80 bis 150 Ampère gearbeitet. Sobald der grösste Teil der Phosphorsäure zersetzt ist, unterbricht man für kurze Zeit den Strom und füllt den Apparat aufs Neue mit Phosphorsäure. Der Apparat bleibt hierbei wie er ist, braucht also nicht auseinandergenommen und nicht entleert zu werden. Gerade hierdurch unterscheidet sich das vorliegende Verfahren wesentlich und vorteilhaft von den bisher üblichen Verfahren.

Eine Akkumulatorenbatterie unter Wasser.
L'éclairage électrique. 1900. 8.

Während der grossen Ueberschwemmungen, die grosse Verheerungen in Baiern anrichteten und unter denen ganz besonders die Hauptstadt München zu leiden hatte, wurde auch das städtische Elektrizitätswerk, das sich auf einer in der Isar gelegenen Insel befindet, überflutet. Die Akkumulatorenbatterieen, die sich im Untergeschoss des Gebäudes befinden, wurden zuerst von den Fluten erreicht, und am 13. September v. J. mittags stand das Wasser bereits bis zum Rande der Gefässe der für den Tramwaybetrieb dienenden Pufferbatterie. Das Wasser stieg weiter, und um 2 Uhr nachmittags war sowohl die Pufferbatterie, als auch die grosse, für die städtische Beleuchtung dienende Akkumulatorenbatterie vollständig von Wasser bedeckt. Da mittlerweile auch der Tramwayverkehr eingestellt werden musste, wurde die Pufferbatterie ausgeschaltet. Man wollte das Gleiche mit der Beleuchtungsbatterie vornehmen, als man die Wahrnehmung machte, dass die Schwungräder der Dampfmaschinen, ausgenommen zwei, zur Hälfte im Wasser standen, daher an eine Betriebsaufnahme nicht gut zu denken war. Nichtsdestoweniger fand man es für unerlässlich, die elektrische Beleuchtung wenigstens in den Hauptstrassen aufrecht zu erhalten. Man versuchte daher, die unter Wasser stehende Beleuchtungsbatterie auf das Stadtnetz zu schalten, ein Versuch, der vom vollsten Erfolg gekrönt war.

Diese Batterie, für eine Kapazität von 6000 Ampèrestunden bei einem Entladestrom von 600 Ampère konstruiert, gab diese Nacht ungefähr 4500 Ampèrestunden in das Beleuchtungsnetz ab, während sich der Rest durch Entladung in das Wasser verlor. Ermutigt durch diesen günstigen Erfolg, wurde die immer noch im Wasser befindliche Batterie anderen Tages geladen und die folgende Nacht mit demselben Ergebnisse abermals entladen. — Endlich am 15. September, um 5 Uhr abends, war das Wasser so weit gefallen, dass man in den Akkumulatorenraum dringen konnte. Die Untersuchung über die Dichte der Säure ergab, dass dieselbe von 22° B. vor der Ueberschwemmung nur auf 20° B. gesunken war, daher also fast keine Diffusion stattgehabt hatte. Ausser einer etwa 5 mm starken Schlammablagerung auf den oberen Teilen der Platten, der Verbindungen und den Rändern der Zellenkästen hatte die Ueberschwemmung keine nennenswerten Spuren zurückgelassen. Man glaubte anfangs, dass man die Säure werde durch eine frische ersetzen müssen, was bedeutende Kosten verursacht hätte, da die Batterie 62 000 l Flüssigkeit enthält; die vorgenommene Analyse zeigte jedoch, dass eine Auswechslung derselben nicht nötig sei.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Ein zur Aufnahme von flüssigem Elektrodenmaterial dienender Topf für elektrolytische Zellen. — Octavius March in London. D. R. P. 106717.

Bei der Elektrolyse von Salzlösungen war es in den Fällen, wo über dem Diaphragma eine als Kathode dienende Quecksilberschicht ruht, bisher nicht möglich, ein aus Fasermaterial bestehendes Diaphragma anzuwenden, da, wenn ein solches durch den Elektrolyten teilweise zerstört war, das Quecksilber in die elektrolytische Zelle lief und diese unbrauchbar machte.

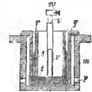


Fig. 31.

Diesen Uebelstand beseitigt der angegebene Kathodentopf; er besteht aus drei leicht auswechselbaren Behältern *m q r*. Der äussere *m* hat eine Anzahl seitlicher Löcher *p*, um dem Elektrolyten freien Zutritt zum Diaphragma zu gewähren. Andererseits wird durch diese Vorrichtung erreicht, dass sich das Quecksilber, wenn das zwischen den beiden inneren Behältern eingespannte Fasermaterial *s* zerfressen ist, auf dem Boden von *m* ansammelt.

Um einen guten Kontakt zwischen der Leitung und dem Quecksilber herzustellen, wird eine perforierte Kupferscheibe *t* von demselben Durchmesser, wie der äussere Durchmesser der Muffe *r*, an dem Boden dieser Muffe angeordnet, ehe diese mit Stoff bespannt wird. Diese Kupferplatte erhält eine leitende Stange *v*, die an der Scheibe befestigt wird und in eine Klemme *w* endigt. Die Stange ist mit isolierendem Material bekleidet. Es kann jedoch auch jede andere geeignete Vorrichtung zur Herstellung des Kontaktes angewendet werden.

Einrichtung zur Spannungsregelung in Kraftanlagen mit Sammlerbatterie und Zusatzmaschine. — Union Elektricitäts-Gesellschaft in Berlin. D. R. P. 107070.

Zur Regelung der Spannung des erzeugten Stromes nach dem Betriebs- oder Verbrauchsstrom in elektrischen Kraftanlagen mit in Serie zur Sammlerbatterie geschalteter Zusatzmaschine werden regelbare Widerstände in die Feldwickelungen der Zusatz- und der Hauptmaschine eingeschaltet, welche von einer oder mehreren gemeinsamen durch den Betriebsstrom geregelten elektromagnetischen Dreh- oder Zugvorrichtungen eingestellt werden.

Trockenelement, welches als Leydener Flasche benutzt werden kann. — Eugen Folkmar in Berlin. D. R. P. 107097.

Die das Gefäss des Trockenelements bildende Zinkelektrode ist von einem weiteren Mantel aus Metall umgeben und von diesem durch eine Zwischenschicht aus isolierendem Stoffe getrennt. Letzterer bildet das Dielektrikum des Kondensators, während die metallische Umhüllung und die Metallseite des Elements die äussere und innere metallische Belegung desselben darstellen.

Verwendung der beim Betriebe von Zweiflüssigkeitsbatterien entstehenden Gase zur Anreicherung bezw. Fertigstellung der Depolarisationsflüssigkeit. — Walter Rowbotham in London. D. R. P. 107235.

Die im geschlossenen Arbeitsraum der Batterie sich bildenden Gase werden durch den hier entstehenden Ueberdruck in den die Depolarisationsflüssigkeit enthaltenden Vorratsbehälter gedrückt. Letzterer kann in zwei Abteile geteilt sein, die durch ein Ventil mit einander verbunden sind. Der grössere Abteil wird mit der unfertigen, erst durch Absorption der Abzugsgase die richtige Zusammensetzung erhaltenden Depolarisationsflüssigkeit gefüllt. In diesen treten die Gase ein und reichern die Depolarisationsflüssigkeit an. Letztere tritt dann durch das Ventil in den kleineren Abteil über und strömt von hier in die Batterie.

Verfahren zum Versilbern von Eisen und Eisenlegierungen, insbesondere Ferronikel, Nickelstahl und dergl. — Société anonyme »Le Ferro-Nickel« in Paris. D. R. P. 107248.

Die Gegenstände werden zunächst nach sorgfältiger Reinigung mit einer Lösung von Quecksilberchlorid behandelt, dann mit einer Lösung von Natriumbikarbonat gewaschen. Dann bleiben sie einige Stunden in einer Lösung von Silbernitrat, worauf sie nach raschem Durchziehen durch eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf elektrolytischem Wege versilbert werden.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen. — D. Krüger & Co. in Berlin. D. R. P. 107921.

Das Verfahren, Metalle aus Lösungen niederzuschlagen, ist hauptsächlich zur Herstellung von Sammlerplatten bestimmt. Es soll auf Bleiblech ein poröskrystallinischer Niederschlag erzeugt werden, dessen Festigkeit nach Erfordernis geregelt werden kann. Das Wesen der Erfindung besteht darin, dass in der Zentrifuge aus einer Lösung auf chemischem oder elektrolytischem Wege schwammiges Blei auf die durch Bleiblech gebildete Wandung des Zentrifugentroges niedergeschlagen wird. Durch Veränderung der Umdrehungsgeschwindigkeit der Zentrifuge hat man es hierbei in der Hand, die Ablagerung mehr oder weniger fest werden zu lassen. Zweckmässig lässt man die Dichtigkeit der Platte sich von innen nach aussen allmählich ändern, indem der Zentrifugengang verlangsamt bezw. beschleunigt wird.

Vorrichtung zur Galvanisierung kleiner Gegenstände. — Ernst Paul in Aachen. D. R. P. 108028.

Die Waren befinden sich in einem unten und oben offenen, durch Zwischenräume in einzelne Fächer eingeteilten Behälter auf mit dem negativen Pol in Verbindung stehenden, am besten wellenförmigen Unterlagen und werden durch einen hin- und hergehenden Rechen in Bewegung gehalten. Die Anoden sind in Platteuform ober- und unterhalb des Behälters verstellbar angeordnet. Behälter nebst Zubehör und Inhalt werden in einen den Elektrolyten enthaltenden Behälter eingesetzt.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Condensator. — Charles Pollack in Frankfurt a. M. — D. R. P. 107435.

Der Elektrolyt enthält Alkali in einem neutralen oder sauren Salz der Phosphorsäuren oder der organischen Säuren der Fett- bezw. aromatischen Reihe, mit der Massgabe, dass in den organischen Säuren zwei oder mehrere Carboxylgruppen oder auch neben einer oder mehreren Carboxylgruppen eine oder mehrere Oxy-, Keton- oder Aldehydgruppen sich befinden.

Verfahren zur Herstellung von Bürsten für elektrische Maschinen. — Carl Endruweit in Berlin. — D. R. P. 107444.

Sogenanntes Metallpapier wird in seiner nicht metallischen Schicht mit einer den Zusammenhang befördernden und zur Kohlebildung geeigneten Flüssigkeit getränkt und dann durch einen Glühprocess bei trockener Hitze verkohlt und in Bürstenform gebracht.

Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — F. Stormer in Christiania. — D. R. P. 107503.

Ueber der Anode *A* sind mehrere, durch abwechselnd an der einen und dann an der anderen Seite angebrachte Oeffnungen *O* mit einander kommunicierende umgekehrte Kästen *K K*[1] *K*[2] angeordnet, die zur vollkommenen Vereinigung der ausgeschiedenen Chlorbläschen durch die wiederholte Attraktion von den unter den Decken der Kästen sich bildenden grossen Gasoberflächen dienen. Hierdurch wird vermieden, dass das bei Anwendung starker Ströme in ausserordentlich

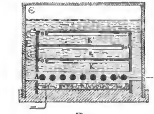


Fig. 32.

feinen Bläschen in der Flüssigkeit sich verteilende Gas nach der Quecksilberkathode *B* gelangt und dadurch die Ausbeute an Alkali verringert.

Elektrischer Stromunterbrecher. — Hermann Th. Simon in Göttingen. — D. R. P. 107470.

In den Stromkreis ist ein Flüssigkeitswiderstand mit grossen Elektroden eingeschaltet, dessen im Uebrigen grosser Querschnitt an einer oder mehreren Stellen zwischen den beiden Elektroden schroff auf einen kleinen Querschnitt verengt ist.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kahlbaum, Georges W. A., and Darbishire, Francis V. The Letters of Faraday and Schoenbein 1836—1862. With notes, comments and references to contemporary letters. Basel, Benno Schwabe, 1899.

Der Briefwechsel Faradays und Schoenbeins führt uns in eine der interessantesten Entwickelungsepochen der Chemie zurück. Eine Veröffentlichung elektrochemischer Natur war die Ursache, dass Schoenbein am 17. Mai 1836 sich an Faraday wandte, der ja damals als der bedeutendste aller lebenden Elektriker galt, und mit Recht. Aus diesem ersten Briefe entwickelte sich dann mit der Zeit ein ausgedehnter Briefwechsel über die verschiedensten Dinge, der bis zum Jahre 1862 fortgesetzt wurde, und der uns einen interessanten Einblick in das Geistesleben, insbesondere Schoenbeins, eröffnet, welcher sich von Faraday stets neue Inspirationen holte. Dieselben bieten insofern einen wichtigen Beitrag zur Geschichte der Elektrochemie, als manche elektrochemische Probleme eine ausführliche Darstellung finden. Eigentümlich mutet uns in diesen Briefen das Englisch Schoenbeins an, und wir sind überzeugt, dass sie nicht nur aus diesem Grunde dem Lesenden einen Genuss bereiten werden.

Wietz, H. u. C. Erfurth. Hilfsbuch für Elektropraktiker. Mit 281 Fig. Leipzig. Verlag von Hachmeister & Thal. 1900.

Das vorliegende Hilfsbuch enthält in kompendiöser Darstellung alle für die Elektrotechniker wichtigen Daten sowohl für die Anlagen wie für die Konstruktion von Maschinen, Revision von Betrieben u. s. w. Der Text ist durch zahlreiche Abbildungen unterstützt, und es kann dieses Werkchen um seines praktischen und ausführlichen Inhalts willen als ein brauchbares Handbuch bezeichnet werden.

Wüllner, Adolf. Experimental-Physik. 5. vielfach umgearbeitete und verbesserte Auflage. Mit 300 in den Text gedruckten Abbildungen und Figuren und 4 lithographischen Tafeln. Leipzig, Druck und Verlag von B. G. Teubner.

Der 4. Band des grossen Werkes über die Experimental-Physik von Wüllner liegt nun vor. Wir haben eingehend bei früherer Gelegenheit (s. diese Zeitschrift I, 231; V, 64; VI, 109;) auf die vielfachen Vorzüge des vorliegenden Werkes aufmerksam gemacht und freuen uns, konstatieren zu können, dass der nunmehr vollendete 4. Band sich seinen Vorgängern in jeder Hinsicht würdig anschliesst. Derselbe behandelt das wichtige Gebiet der Lehre von der Strahlung, und zwar sind zunächst die Erscheinungen der Ausbreitung und Wahrnehmung des Lichtes behandelt, also die ungestörte und die gestörte Ausbreitung des Lichtes, sowie die Wahrnehmung desselben. Der 2. Abschnitt des Werkes behandelt die theoretische Optik, und zwar die Interferenz und Beugung, die Polarisation, die Doppelbrechung und die Interferenz des polarisierten Lichtes. Alle Gesetze finden in dem Werke ihre eingehende mathematische und experimentelle Begründung. Zahlreiche schematische Zeichnungen sowie Ansichten von Apparaten kommen dem Verständnis zu Hilfe, und ein ausführlicher Index erleichtert das Aufsuchen gewünschter Stellen. Es ist eigentlich unnötig, dem in jeder Beziehung klassischen Werke noch eine weitere Empfehlung mit auf den Weg zu geben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen:

Kl. 12. H. 21532. Verfahren zur Wiederanreicherung erschöpfter Elektrolyte mit Salz bei der Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves, Farnworthwidnes, Lancaster, England, Vertreter: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 12. H. 21532. Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — James Hargreaves, Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England; Vertreter: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. R. 13437. Hitzdrahtmessgerät. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21. R. 13576. Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestellten Masseträger. — Albert Ricks, Berlin, Halenpl. 3.

Kl. 21. A. 6715. Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatoren-Werke System Pollack Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 253.

Erteilungen:

Kl. 21. 111230. Masseträger für Sammlerelektroden. — Dr. R. von Grätsel, Köpenick.

Kl. 21. 111264. Sammlerelektrode aus übereinanderliegenden Bleehstreifen. — Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft, Dresden, Rosenstr. 105/107.

Kl. 21. 111318. Isolationskörper aus Porzellan, Thon oder Glas mit Ueberzug aus Hart- oder Weichgummi. — Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg, Meyerstrasse 60.

Kl. 21. 111404. Ueberzug für den gleichzeitig zur Stromableitung dienenden Masseträger von Sammlerelektroden. v. d. Poppenburgs Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co., Hamburg, Fehlandstr. 19.

Kl. 21. 111405. Isolationsplatte für Sammlerelektroden. — O. Behrend, Frankfurt a. M.

Kl. 21. 111406. Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien. — W. A. Th. Müller, Adalbertstr. 60, u. A. Krüger, Lützowstr. 31, Berlin.

Kl. 21. 111407. Galvanisches Element mit nur einer Flüssigkeit. — L. Gaitard u. E. H. Roeb, Paris; Vertreter: C. H. Knoop, Dresden.

Kl. 12. 111574. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. v. Stelzer, Kol. Grunewald b. Berlin, Boothstr. 13.

Kl. 21. 111575. Sammlerelektrode. — D. Tommasi, Paris; Vertreter: C. Feblert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. 111576. Isolationsplatte für die Elektroden elektrischer Sammlerbatterien. — E. L. Lobdell, Chicago; Vertreter: Carl O. Lange, Hamburg.

Kl. 21. 111734. Elektrische Sammelbatterie. — R. Goldstein, Berlin, Chausseestr. 1.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21. 131639. Einsatzstern mit dreieckigem Querschnitt für galvanische Elemente. Elektrischer Gasfernzünder G. m. b. H., Berlin.

Kl. 21. 131335. Umlegbarer Steckkontakt mit durch eine biegsame Hülse geschütztem Gelenk. Sächsische Akkumulatorenwerke Aktiengesellschaft Dresden.

Kl. 21. 132156. Polverbindung für Akkumulatorplatten mit schraub- bezw. in der Höhe einstellbarem federndem Konus. Watt, Akkumulatorenwerke Zehdenick.

Kl. 21. 132157. Polverbindung für Akkumulatorplatten mit ineinander greifenden konischen Flächen. Watt, Akkumulatorenwerke, Zehdenick.

Kl. 21. 132158 Verbindung von Akkumulatorplatten mittelst Gummistöpsel und Stäbe aus isolierendem säurefestem Material. Watt, Akkumulatorenwerke, Zehdenick.

Kl. 21 132436. Galvanisches Element, bei welchem durch Luftdruck die Elektrolyte aus einem Vorratsbehälter in das Batteriegefäss gepresst werden. »Hella« Aktiengesellschaft für automatische Sonnenschutzvorrichtungen, Berlin

BRIEFKASTEN.

W. R. Charlottenburg. Bei elektrischen Sammlern mit mechanisch eingebrachtem aktivem Material, wie Bleiglätte, Mennige, pulverisiertes Blei mit oder ohne irgend welche andere Beimischung, ist durch eine Reihe bekannter Ausführungen das Bestreben hervorgetreten, die Form des Trägers so zu gestalten, dass die in demselben eingebettete Masse möglichst festgehalten und an dem Herausfallen behindert wird. Zu diesem Zweck sind auch dünne Platten aus nicht leitendem Material auf den Oberflächen der Platte befestigt worden. Die Aufgabe, gelochte Platten auf den Elektroden zu befestigen, ist in verschiedener Art gelöst worden; entweder hat man die Deckplatten um die Elektrodenplatten umgefaltet und durch die zwischen den Elektroden befindlichen Isolierstäbe einfach festgehalten oder, sofern sie aus Metall waren, zusammengelötet, durch einen Kitt verbunden oder es sind solche Platten durch Aufnietung auf dem Träger befestigt.

Eine neue Einrichtung der betreffenden Akkumulatorenfabrik betrifft ein Verfahren, derartige Bleche auf der Oberfläche der Elektroden zu befestigen, welches gegenüber den bisher bekannten Methoden den Vorzug solider Befestigung auf der Oberfläche und Billigkeit des Verfahrens voraus hat. Dieses Verfahren besteht darin, dass die zu befestigende Platte in entsprechender Grösse abgeschnitten und in die Giessform, in welcher das »Gitter« erzeugt werden soll, so eingelegt wird, dass beim Giessen des Gitters durch Durchlaufen des Bleies durch die Oeffnungen des aufgelegten Bleibleches eine Vernietung auf dem gegossenen Bleigitter eintritt. Nach diesem Verfahren wird nur je auf einer Seite der Platte ein wie angegeben beschaffenes Bleiblech angenietet. In solchen Fällen, in welchen die Platte mit ihrer nicht mit Bleiblech versehenen Seite später fest an der Wand des Sammelgefässes anliegt, kann sie als sogenannte halbe Platte oder Endplatte ohne weiteres Verwendung finden. Andernfalls werden zwei solche Platten zu einer Platte, die die Masse im Innern einschliesst, zusammengenietet oder auf anderem Wege zusammengehalten und zu einem Ganzen verbunden.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1900.

ÜBER DIE LEITFÄHIGKEIT, SPEZIFISCHES GEWICHT UND OBERFLÄCHENSPANNUNG WÄSSRIGER LÖSUNGEN, DIE KALIUMCHLORID UND KALIUMSULFAT ENTHALTEN.

Von *J. Barnes.*

Es ist bereits früher die Möglichkeit gezeigt worden, mit Hilfe der Dissoziationstheorie elektrolytischer Leitung die Leitungsfähigkeit und andere physikalische Eigenschaften einer Lösung, die zwei[1]) Chloride oder zwei[2]) Sulfate enthalten, vorauszusagen mit Daten, die Leitungsfähigkeit und die anderen physikalischen Eigenschaften betreffend, erhalten durch Beobachtungen an einfachen Lösungen dieser Salze.

Auf Professor Mac Gregors Anregung hin habe ich die in diesem Aufsatz beschriebenen Experimente ausgeführt zwecks Bestätigung dieser Möglichkeit für eine Lösung, die ein Chlorid und ein Sulfat mit einem gewöhnlichen Kathion enthält.

Die gewählten Elektrolyten waren Kaliumchlorid und -sulfat. Die Beobachtungen über Leitungsfähigkeit und spezifisches Gewicht wurden vom Verfasser gemacht, während Rother's[3]) Beobachtungen über Oberflächenspannung verwendet wurden.

Apparate und Methoden. — Chemische Analyse.

Die Salze waren chemisch rein, 2 mal umkrystallisiert und frei von Eisen oder Natron. Zur Prüfung auf Eisen wurde Schwefelcyanammonium, zu der auf Natron die Flammenreaktion verwendet. Das zur Herstellung der Lösung gebrauchte Wasser war gereinigt worden, indem gewöhnliches destilliertes Wasser mit etlichen Gramm Bariumhydroxyd in einem verzinnten Kupferkessel gekocht und in einem Schlangenkühler aus Blockzinn kondensiert wurde. Die zuerst übergegangene Menge von ca. 200 ccm wurde jeweils weggegossen. Das so gereinigte Wasser hatte bei 78° C. eine Leitungsfähigkeit von 0,95 × 10^{-6} bis 1,03 × 10^{-6}, ausgedrückt in Kohlrausch's[4]) neuen Einheiten (Ohm^{-1} cm^{1}).

---

[1]) Mc. Intosh, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 120, 1895—6.

Mc. Key, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 321, 1897—8.

[2]) Archibald, Trans. N. S. Inst. Sci., 9, pp. 291, 307, 335.

[3]) Wied. Ann. 21, 576, 1884.

[4]) Kohlrausch u. Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, 1898. p. 1.

Der Gehalt an Kaliumchlorid in der Lösung wurde volumetrisch nach Mohr's Methode bestimmt.

Zwei Lösungen von K Cl, ungefähr $^{1}/_{10}$ — normal, wurden durch direktes Abwägen des reinen geschmolzenen Salzes hergestellt. Diese wurden zur Darstellung von Normal — $AgNO_3$ — Lösung verwendet. Schwächere Silberlösungen wurden aus dieser Normallösung durch entsprechende Verdünnung erhalten. Als Indikator diente neutrales chromsaures Kalium. Folgende Resultate werden zeigen, mit welcher Genauigkeit diese Titrationsmethode arbeiten lässt:

1.	1 ccm Lösung enthält	0,02444
2.	„ „ „	0,02445
3.	„ „ „	0,02448
	Mittel	0,024457

Auf diese Weise können, wie es scheint, Resultate erzielt werden, welche vom Mittelwert ungefähr 0,1 % differieren. Der Gehalt an Kaliumsulfat in der Lösung wurde gewichtsanalytisch durch Fällung mit Chlorbarium festgestellt. In diesem Falle wurden Resultate gefunden, die ungefähr 0,1 % vom Mittelwert abweichen, wie folgende Beispiele zeigen:

1.	1 ccm Lösung enthält	0,05229
2.	„ „ „	0,05238
3.	„ „ „	0,05235
	Mittel	0,05234

Die in den obigen Analysen gebrauchten Büretten und Pipetten wurden mittelst abgewogener Mengen gereinigten destillierten Wassers calibriert. Die Büretten fassten 50 ccm und waren in $^{1}/_{10}$-ccm eingeteilt. Mittelst des Erdmann'schen Schwimmers konnte man bis $^{1}/_{10}$ ccm ablesen. Die Pipetten wurden alle, so weit als möglich, in gleicher Weise angewandt und erforderten zum Ausfliessen nicht weniger als vierzig Sekunden. Zwei Flaschen zu 1 resp. $^{1}/_{2}$ Liter waren die einzigen gebrauchten. Sie waren durch bei 18° C abgewogenes Wasser calibriert.

Messung des spezifischen Gewichts.

Die spezifischen Gewichtsbestimmungen wurden mit einem Pyknometer von Ostwald - Sprengel'scher Form, ungefähr 22 ccm fassend, ausgeführt. Alle Beobachtungen wurden bei 18° C. gemacht. Um diese Temperatur zu erzielen, war es nötig, das Pyknometer, nachdem es mit Lösung bei ungefähr dieser Temperatur gefüllt war, in ein unten beschriebenes Bad zu stellen, welches die Temperatur bei 18° auf eine beträchtliche Zeit aufrecht hielt. Nachdem es 15 Minuten oder länger im Bade verblieb, wurde der Meniskus auf die Marke eingestellt. Wenn der Meniskus nun auf einige Minuten stehen blieb, wurde das Pyknometer herausgenommen, sorgfältig gereinigt und getrocknet und dann gewogen. Die Barometer und Thermometerablesungen im Gleichgewichtszustand wurden genommen, wobei die Luft vermittelst Calciumchlorid möglichst trocken gehalten wurde, und Korrekturen für den Auftrieb der Luft angewendet. Nach dieser Methode wurden bei einer gewissen Lösung von Kaliumchlorid für das spezifische Gewicht folgende Werte gefunden:

1.	1,04455
2.	1,04458
3.	1,04449
4.	1,04450
Mittel	1,04453

So konnten Resultate, welche ungefähr 5 in der 5. Dezimalstelle vom Mittelwert differierten, erlangt werden.

Messung der Leitfähigkeit.

Es wurde die von Kohlrausch angegebene Methode mit Wechselstrom und Telephon verwendet.

Die Wheatstone'sche Brücke bestand aus 4 Widerstandsspulen, bis auf $^{1}/_{50}$ % korrigierbar und einem Platinoid-Brücken-Draht, gewunden um eine Marmortrommel. Diese Brücke hatte einen Widerstand von ungefähr 0,9 Ohm und war in 1000 Teile geteilt, die mit dem Auge in Zehntel geteilt werden konnten. Sie wurde vor und nach der Benutzung geaicht, indem nach der Methode von Strouhal und Barus[1]) 10 Deutschsilberdrähte von gleicher Länge, mit den Enden fest an starken Kupferdraht gelötet, gebraucht wurden. Die Korrekturen wurden entworfen und eine schwache Kurve durch die Punkte gezogen, und so konnten unmittelbare Ablesungen korrigiert werden. Die grösste gefundene Korrektur betrug 1,2 Teile. Die verwendete kleine Induktionsspule hatte einen sehr schnellen Vibrator und wurde in einem besonderen Raum gehalten, so dass sein Getöse nicht die Klarheit des Minimaltons des Telephons unterbrechen konnte.

Mit dieser Vorrichtung konnte der Minimalpunkt bis 0,3 eines Teiles bestimmt werden, entsprechend einem Fehler von 0,12 % in der Bestimmung des Widerstandes im Mittelpunkte der Brücke und 0,16 % in dem Punkte, der von dem bei

[1]) Wied. Ann., 10, 326, 1880.

den Experimenten verwendeten Mittelpunkt am weitesten entfernt ist.

Elektrolytische Zelle.

Die Zelle, in welche die Lösungen zur Bestimmung des Widerstandes gebracht wurden, war nach Arrhenius gebaut, ein tiefer, zylindrischer Kessel von 3 cm Durchmesser und 14 cm Tiefe. Die Elektroden waren aus starkem Platin, mit den Glasröhren durch schweren Platindraht fest verbunden. Nachdem diese Elektroden mit Alkohol und einer starken Lösung von Aetznatron gut gereinigt wurden, wurden sie in einer Lösung von Platinchlorid und essigsaurem Blei platinisiert. Wenn die Elektroden einen guten Beschlag von Platinschwärze empfangen hatten, wurden sie wieder herausgenommen und gut in heissem Wasser gewaschen.

Gut isolierte, starke Kupferdrähte verbanden diese Zelle mit der Wheatstoneschen Brücke. Sie hatten 0,023 Ohm Widerstand. Diese Drähte und auch diejenigen zwischen der Induktionsspule und der Weatstone'schen Brücke wurden parallel gezogen und hintereinander geschlossen, um irgend welche Einwirkungen seitens der Selbstinduktion zu vermindern.

Reduktionsfaktor.

Die Kapazität der elektrolytischen Zelle wurde erhalten durch Gegenüberstellung der Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen. Kohlrausch's[1]) Werte der Leitfähigkeit für verschiedene Konzentrationen desselben Salzes wurden zur gleichen Skala auf demselben entworfen.

Das Verhältnis zweier Leitfähigkeiten derselben Konzentration giebt den Faktor, durch welchen die beobachteten Werte auf den von Kohlrausch beobachteten normalen zurückgeführt werden. Dieses Verhältnis ergab sich in der Praxis als das gleiche für beide Elektrolyten und beide zusammen ganz konstant durch meine Verdünnungsreihe.

Bad.

Da die Leitfähigkeit einer Lösung sich mit der Temperatur ändert, war ein Bad nötig, dessen Temperatur für eine zur Messung genügend lange Zeit konstant gehalten werden konnte. Kondenswasser, ständig in Bewegung gehalten durch einen mittelst eines kleinen hydraulischen Motors getriebenen Rührer, gab ein vorzügliches Bad. Ein Thermostat wurde nicht nötig befunden, denn da die Temperatur des Zimmers im allgemeinen nah an 18° C. war, konnte sich die Temperatur des Bades in dreissig Minuten nicht $^1/_{50}$ eines Grades ändern. Am Thermometer, das in Fünfzigstel eingeteilt war, konnte man leicht bis $^1/_{100}$ eines Grades ablesen.

Die Korrektur dieses Thermometers war an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin bestimmt worden.

Alle Lösungen konnten mindestens 10 Minuten im Bad verbleiben, bevor Beobachtungen gemacht wurden. Nach einigen Minuten wurde eine andere Beobachtung des Widerstandes abgenommen. Dies geschah, um sich zu versichern, dass die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hatte.

Bereitung der einfachen Lösungen.

Die angenomme Methode war, einige Lösungen verschiedener Konzentrationen jedes Salzes herzustellen. Diese Lösungen wurden sorgfältig analysiert. 75 ccm einer Lösung wurden in die elektrolytische Zelle eingeführt und nach und nach darin Verdünnungen erzeugt durch Herausnahme eines gewissen Volumens und Hinzufügen eines gleichen Volumens Wasser von 18° C. Dieser Prozess wurde weitergeführt, bis die erreichte Verdünnung die der nächsten früher hergestellten Lösung war, worauf die neue eingeführt und der gleiche Prozess wiederholt wurde. Nachdem jede Lösung 2 Verdünnungen erfahren hatte, wurde das erreichte Volumen untersucht, so dass das Resultat als Kontrolle für die herausgerechnete Stärke der Lösung in der Zelle dienen konnten.

Bereitung der Lösungsmischungen.

Einfache Lösungen jedes Elektrolyten wurden hergestellt und analysiert. Diese wurden im Bade zurückgehalten, bis sie die Temperatur von 18° C. angenommen hatten, wenn 50 ccm jeder Lösung zusammengethan und die beiden gemischt waren. Die verwendete 50 ccm - Pipette wurde vor dem Wiedermischen mit einem Teil der Lösung durch und durch ausgewaschen.

Beobachtungen der Resultate von Leitfähigkeit an einfachen Lösungen.

Um die Ionisationskoeffizienten der Salze in der Mischung ausrechnen zu können, ist es nötig, für einfache Lösungen jedes Salzes Kurven zu ziehen, welche die Beziehungen der Verdünnungen zur Konzentration der Ionen zeigen. Um diese Kurven zu

[1]) Kohlrausch und Holborn, loc. cit. p. 159, tab. 2.

ziehen, giebt folgende Tabelle Daten, erhalten durch Beobachtungen an Konzentrationen und Leitungsfähigkeiten einer Anzahl Lösungen jedes Salzes.

Die Verdünnungen werden ausgedrückt in Grammäquivalenten pro Liter bei 18° C. Die Atomgewichte beziehen sich auf Sauerstoff = 16,00 und waren die gleichen wie die von Kohlrausch[1]) gebrauchten. Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind solche bei 18° C., ausgedrückt in Werten von 10^{-4} bezogen auf Kohlrauschs neue Einheit. (Ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Die Konzentrationen der Ionen sind die Quotienten, erhalten durch Teilung der spezifischen Leitungsfähigkeiten mit den spezifisch-molekularen Leitungsfähigkeiten in unendlicher Verdünnung. Kohlrauschs[2]) Werte für die spezifisch-molekularen Leitungsfähigkeiten in unendlicher Verdünnung, nämlich für Kaliumchlorid 1350×10^{-4} und Kaliumsulfat 1350×10^{-4}, wurden angewendet.

Tabelle I. — Kaliumchlorid (KCl).

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
497.4	2.540	.00194
331.6	3.789	.00298
221.1	5.646	.00430
147.4	8.362	.00637
98.26	12.44	00948
93.46	13.06	.00995
62.25	19.35	.0147
41.50	28.61	.0218
27.72	42.44	.0323
22.50	51.78	.0395
18.48	62.39	.0475
15.44	74.05	.0564
15.00	76.10	.0580
10.30	108.7	.0829
10.00	111.8	.0852
6.866	159.5	.122
4.577	234.2	.178
3.051	243.8	.262
2.024	506.1	.386
1.383	724.9	.553
1.046	939.8	.716
.922	1056	.805

[1]) Kohlrausch und Holborn loc. cit. p. 205. tab. 14.
[2]) Ibid. p. 200, tab. 8.

Tabelle II. — Kaliumsulfat ($\frac{1}{2}$ K_2SO_4).

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
9.661	99.22	.0735
3.336	253.4	.187
2.596	313.2	.232
1 668	458.3	.339
1.298	570.3	.422

Diese waren die einzigen mit Kaliumsulfat gemachten Beobachtungen, weil E. H. Archibald[3]) mit Lösungen dieses Salzes eine genügende Anzahl Versuche ausgeführt hatte, deren Resultate mit den meinigen übereinstimmend befunden wurden. Archibalds Resultate waren verschiedentlich ausgedrückt. Die zur Bestimmung der Verdünnungen gebrauchten Atomgewichte bezogen sich auf Wasserstoff. Diese Verdünnungen können nach oben durch Multiplikation mit dem Faktor 1,0026 verändert werden.

Ihre spezifischen Leitungsfähigkeiten waren ausgedrückt in Werten von 10^{-8} bezogen auf die spezifische Leitungsfähigkeit von Quecksilber bei 0° C. Diese Werte Leitungsfähigkeit können in Kohlrauschs neuer Einheit durch Multiplikation mit $1,069 \times 10^4$ ausgedrückt werden. Die neuen Werte für die Konzentration der Ionen kann so wie früher ausgerechnet werden. Die folgende Tabelle giebt die reduzierten Resultate.

Tabelle III. — Kaliumsulfat.

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
100.26	11.72	.00868
66.85	16.87	.0125
40.11	27.27	.0202
33.42	32.26	.0239
20.06	51.16	.0379
15.67	63.72	.0472
12.54	78.30	.0580
10.03	95.58	.0708
8.628	110.7	.0820
7.193	130.7	.0968
5.990	152.6	.113

[3]) Trans. Roy. Soc. Can. (2), 3, Sec. 3, 69 1897—98.

Verdünnung	Spezifische Leitfähigkeit	Konzentration der Ionen
4.991	179.5	.133
3.466	244.4	.181
2.888	286.2	.212
2.407	334.8	.248
2.079	380.7	.282
2.005	392.8	.291
1.444	523.8	.388
1.203	610.2	.452
1.003	716.8	.531

Methode zur Berechnung der Leitfähigkeit von Mischungen.

Nach der Dissociationstheorie ist die spezifische Leitfähigkeit der Mischung zweier Lösungen von Elektrolyten gegeben durch die Gleichung

$$k = \frac{1}{p\,(v_1 \times v_2)}\,(\alpha_1 v_1 n_1 \mu_{\infty 1} + \alpha_2 v_2 n_2 \mu_{\infty 2}),$$

wobei v_1, v_2 die Volumina, n_1, n_2 die Konzentrationen der gemischten Lösungen, $\mu_{\infty 1}$, $\mu_{\infty 2}$ die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten der einfachen Lösungen der Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung, α_1 und α_2 die Ionisationskoeffizienten der betreffenden Elektrolyten in der Mischung und p das Verhältnis darstellt vom Volumen der Mischung zur Summe der Volumina der gemischten Lösungen. Dieses Verhältnis wurde bei den gebrauchten Lösungen praktisch gleich 1 gefunden, und da die Volumina der Lösungen in allen Fallen gleich gemischt waren, wird die anwendbare Formel nach meinen Erfahrungen:

$$k = \tfrac{1}{2}\,(\alpha_1 n_1 \mu_{\infty} + \alpha_2 n_2 \mu_{\infty 2})$$

Von den erforderlichen Daten zur Berechnung von k wurden die n durch chemische Analyse die α nach Professor Gregors Methode erhalten, während die μ_∞ im Falle genügender Verdünnung im gleichen Werte wie bei einfachen Lösungen der betreffenden Elektrolyten genommen werden können.

Bestimmung von p.

Da gleiche Volumina der einfachen Lösungen gemischt wurden, ist das Verhältnis ausgedrückt durch p, gleich dem Verhältnis des mittleren spezifischen Gewichts der konstituierenden Lösungen zum spezifischen Gewicht der Mischung. Bei Bezugnahme auf die folgende Tabelle IV sieht man sofort, dass dieses Verhältnis für die meisten geprüften konzentrierten Lösungen gleich 1 ist.

Tabelle IV.

Einfache Lösungen					Spezifisches Gewicht der Mischung
Konzentration		Spezifisches Gewicht bei 18°		Mittleres spezifisches Gewicht	
$\frac{1}{2} K_2SO_4$	KCl.	$\frac{1}{2} K_2SO_4$	KCl		
.5998	.9558	1.0410	1.0445	1.0428	1.0247
.5998	.09454	1.0410	1.0045	1.0228	1.0229
.1035	.05412	1.0073	1.0026	1.0049	1.0050

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in den Mischungen.

Die Methode, die Ionisationskoeffizienten zweier Elektrolyten in einer Mischung zu bestimmen, ist durch Prof. Mac Gregor[1]) vollkommen beschrieben worden. Es werden Kurven gezogen, welche das Verhältnis der Verdünnung zur Konzentration der Ionen für einfache Lösungen jedes Salzes zeigen.

Aus diesen Kurven können durch einen graphischen Prozess die Konzentration der Ionen und die Verdünnung im Umkreise der von den betreffenden Elektrolyten besetzten Mischung gefunden werden, und die Produkte dieser Mengen geben die Ionisationskoeffizienten.

Resultate von Beobachtungen und Berechnungen der Leitungsfähigkeiten von Mischungen.

Tafel V giebt die notwendigen Daten zur Berechnung der Leitungsfähigkeit der geprüften Mischungen und die erlangten Resultate.

Die Konzentrationen der konstituierenden Lösungen werden ausgedrückt in Werten von Gramm-Aequivalenten pro Liter bei 18° C.

Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind in Tabelle I ausgedrückt. Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitungsfähigkeit werden als Prozentsatz des beobachteten Wertes angegeben.

Nach dieser Tabelle erscheint es, dass die Differenz zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitfähigkeit für all die geprüften Mischungen, innerhalb oder nur wenig jenseits der Grenze des Beobachtungsfehlers, welcher auf ca 0,25 pCt. geschätzt wird, liegt. Es wird gut sein, festzustellen, dass in allen Reihen, die eine konstante Konzentration von Kaliumsulfat

[1]) Trans. N. S. Inst. Sec., 9, 101, 1894—96.

Tabelle V.

Konzentration der konstituierenden Lösungen		Konzentration der Ionen in Mischung	Verdünnung		Spezifische Leitfähigkeit der Mischung		
$^1/_2$ K_2SO_4	KCl		$^1/_2$ K_2SO_4	KCl	beobachtet	berechnet	Differenz %
.7707	.4941	.405	1.36	1.91	536.2	537.2	+0.18
.7707	.09454	.264	2.22	3.03	354.1	354.5	+0.11
.7707	.05412	.251	2.37	3.18	337.9	337.8	—0.03
.7707	.01018	.235	2.55	3.43	317.9	317.2	—0.22
.5998	.9558	.528	1.01	1.45	684.0	695.9	+0.27
.5998	.09454	.220	2.76	3.69	295.5	296.1	+0.20
.5998	.05412	.206	2.98	3.89	275.5	276.4	+0.32
.5998	.01018	.190	3.25	4.28	255.3	255.3	± 0.00
.3853	.2470	.218	2.79	3.73	288.7	289.9	+0.41
.3853	.02706	.138	4.75	5.97	184.0	184.6	+0.32
.2999	.2470	.193	3.21	4.23	258.6	257.7	—0.35
.1035	.9558	.400	1.38	1.94	524.3	525.2	+0.17
.1035	.4911	.233	2.58	3.47	303.4	303.8	+0.16
.1035	.05412	.0611	11.8	14.3	81.51	81.37	+0.18
.1035	.01018	.0431	17.4	20.4	58.42	58.27	—0.26
.05175	.02706	.0324	24.2	27.6	43.48	43.50	+0.05
.05175	.00509	.0213	24.7	39.4	31.11	31.04	—0.23

haben, die Differenzen sich von minus nach plus um 1 pCt. zu verändern scheinen. In Hinblick auf die vielen Fehlerquellen bei Berechnung der Leitungsfähigkeit ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werten sehr zufriedenstellend und führt dazu, den Schluss zu ziehen, dass die Leitungsfähigkeit von Mischungen aus Lösungen dieser Salze bis mindestens zu einer mittleren Konzentration von 0,8 Grammäquivalenten per Liter hinauf, vorausgesagt werden kann, innerhalb der Fehlergrenze meiner Beobachtungen.

Spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung.

Prof. Mac Gregor[1]) hat vorgeschlagen, für den Fall, wo die einfachen Lösungen von Elektrolyten so verdünnt sind, dass die Ionen und die nichtdissociierten Molekeln als ohne lebendige Thätigkeit betrachtet werden können, irgend welche ihrer physikalischen Eigenschaften, wie spezifisches Gewicht, Oberflächenspannung, durch folgende Formel auszudrücken:

$$P = P_w + K(1-\alpha)n + l\alpha n,$$

[1]) Trans. N. S. Ins. Sci., 9, 219, 1896.

wobei P den nummerischen Wert der Eigenschaft für die Lösung, P_w denjenigen der gleichen Eigenschaft für Wasser unter den gleichen physikalischen Bedingungen, n die Konzentration, ausgedrückt in Gramm-Aequivalenten per Volumeinheit, α den Ionisationskoeffizienten des Elektrolyten in der Lösung und K und l die sog. Ionisationskonstanten darstellen.

Er hat also gezeigt, wie der Wert irgend einer solchen Eigenschaft für eine Mischung aus einfachen Lösungen mit Hilfe der für die einfachen Lösungen bestimmten Ionisationskoeffizienten vorausgesagt werden kann.

Im folgenden bestrebe ich mich, festzustellen, inwieweit obige Formel auf spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung von KCl und K_2SO_4 anwendbar ist oder nicht, und inwieweit es möglich ist, die Werte dieser Eigenschaften für Mischungen solcher Lösungen vorauszusagen.

Die für diesen Zweck nötigen Beobachtungen des spezifischen Gewichtes wurden vom Verfasser in der oben angegebenen Weise angeführt. Zur Oberflächenspannung wurden Rothers Beobachtungen

verwendet. Sie wurden bei 15° C. gemacht, und ihre Werte sind deshalb nicht genau vergleichbar mit den ausgerechneten Werten, die auf Ionisationskoeffizienten bei 18° C. beruhen. Ich habe indessen einige der Ionisationskoeffizienten der Salze auf 15° C. durch Verwendung von Temperaturkoeffizienten[1]) reduziert und gefunden, dass die Differenz zwischen den Werten für die beiden verschiedenen Temperaturen nicht hinreicht, um einen bemerkenswerten Fehler in meinen ausgerechneten Resultaten zu bewirken. Rothers Abhandlung hat genügende Daten, die Konzentration in Gramm-Aequivalenten per Liter mit Atomgewichten, wie in Tab lle I gebraucht, zu bestimmen. Rother hält seine Beobachtungen möglichts in Fehlergrenzen von +5 bis +8 in der 3. Dezimalstelle. Die von ihm gebrauchte Oberflächenspannung des Wassers war 7,357.

Die folgende Tabelle VI enthält die bei den Berechnungen verwendeten Ionisationskoeffizienten für einfache Lösungen. Sie wurden entweder durch direkte Beobachtungen der Leitungsfähigkeit der Lösung oder durch Interpolation aus den Resultaten der Tafeln I—III erhalten. Die Konzentrationen sind in Grammäquivalenten pro Liter bei 18° ausgedrückt.

Tabelle VI.

KCl		$^1/_2$ K_2SO_4	
Konzentration	Ionisations-Koeffizient	Konzentration	Ionisations-Koeffizient
.01018	.932	.0517	.756
.05412	.880	.1035	.710
.09454	.854	.2098	.666
.2185	.817	.2999	.626
.3400	.794	.3209	.617
.4941	.780	.3853	.603
.6851	.769	.4277	.594
.9558	.749	.5817	.569
1.046	.743	.5998	.566
1.085	.742	.7047	.558
1.428	.723	.7707	.549
2.138	.705	.8000	.545
		1.2125	.526

Bestimmung der Ionisations-Konstanten.

Die Werte der Ionisations-Konstanten (k und l) von jeder Eigenschaft jedes Salzes wurde durch die Methode der kleinsten Quadrate aus den Angaben der Tafeln VII und VIII für die 4 schwächsten Lösungen bezüglich des spezifischen Gewichts und der Oberflächenspannung gefunden. Die so erhaltenen Werte wurden bei Berechnung der Werte der Eigenschaften verschiedener Lösungen angewendet.

Tabelle VII.
Spezifisches Gewicht bei 18° C., bezogen auf Wasser bei 18° C.

KCl				$^1/_2$ K_2SO_4			
k = .045775.		l = .048251.		k = .062911.		l = .073959.	
Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
.01018	1.00045	1.00049	$+0.0_{4}4$	.0517	1.00374	1.00369	$-0.0_{4}5$
.05412	1.00259	1.00259	$\pm 0.0_{4}0$	.1053	1.00731	1.00732	$+0.0_{4}1$
.09454	1.00452	1.00454	$+0.0_{4}2$	.2999	1.02088	1.02093	$+0.0_{4}5$
.2185	1.01045	1.01044	$-0.0_{4}1$	.3853	1.02683	1.02680	$-0.0_{4}3$
.4941	1.02351	1.02357	$+0.0_{4}6$	.5998	1.04097	1.04149	$+0.0_{3}5$
.9558	1.04453	1.04554	$+0.0_{2}1$	.7707	1.05266	1.05457	$+0.0_{2}2$
1.085	1.05066	1.05166	$+0.0_{2}1$				

[1]) Kohlrausch u. Holborn, loc. cit., pp. 195—199. Tabelle 7.

Resultate der Berechnungen an einfachen Lösungen.

Tabellen VII und VIII enthalten die Resultate der Berechnungen aus obiger Formel für die zwei Eigenschaften.

Die Konzentrationen sind wie in obenstehenden Tafeln ausgedrückt.

Tabelle VIII.
Oberflächenspannung bei 15° C.

KCl $k = .25067$, $l = .12272$				$^1/_2 K_2SO_4$ $k = .12302$, $l = .15919$			
Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz	Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
.3400	7.411	7.408	— 0.003	.2098	7.389	7.388	— 0.001
.6851	7.460	7.461	+ 0.001	.3209	7.402	7.404	+ 0.002
1.0459	7.518	7.520	+ 0.002	.4277	7.419	7.419	± 0.000
1.4280	7.584	7.583	— 0.001	.5817	7.441	7.440	— 0.001
2.1829	7.705	7.707	+ 0.002	.7047	7.458	7.458	± 0.000
				.8000	7.459	7.471	+ 0.012
				1.2125	7.529	7.529	± 0.000

Aus Tafel VII scheint es, dass das spezifische Gewicht von Lösungen dieser Salze zwischen Konzentrationen von ungefähr 0,01 und 0,5 mit Hilfe der Formel und mit den von k und l gegebenen Werten berechnet werden kann, während für Oberflächenspannung (Tafel VIII) die Berechnung von einer Konzentration von 0,2 bis 1,0 möglich scheint.

Mischungen von Lösungen.

Für eine zwei Salze enthaltende Lösung hat die Gleichung für den Wert einer Eigenschaft, wenn beim Mischen keine Volumveranderung stattfindet, die Formel

$$P = P_w + [k_1(1-a_1)\,n_1 + l_1\,a_1\,n_1]\,\frac{v_1}{v_1+v_2} + [k_2(1-a_2)\,n_2 + l_2\,a_2\,n_2]\,\frac{v_2}{v_1+v_2}$$

wobei n die Konzentrationen der konstituierenden Lösungen, a die Ionisationskoeffizienten der betreffenden Elektrolyten in der Mischung, und v die Volumina der konstituierenden Lösungen darstellen und die Elektrolyten als 1 und 2 angegeben sind.

Die Ionisationskoeffizienten der in Mischung befindlichen Salze werden durch die vorhin erwähnte graphische Methode aus denselben Kurven erhalten, welche verwendet wurden zur Bestimmung der Leitfähigkeit für Mischungen von Lösungen dieser Salze; k und s sind die Ionisationskonstanten, erhalten für einfache Lösungen und in den Tabellen VII und VIII gegeben.

Für die spezifischen Gewichtsbestimmungen werden gleiche Volumina der konstituierenden Lösungen gemischt, während Rother gleiche Gewichte einfacher Lösungen mischt. Er giebt indessen genügende Anhaltspunkte zur Berechnung von Konzentrationen der Volumen der konstituierenden Lösungen.

Die folgende Tabelle enthält die nötigen Anhaltspunkte zur Bestimmung der Werte zweier Eigenschaften aus obiger Gleichung und auch für die Vergleichung der so berechneten Resultate mit den beobachteten Werten. Die Volumina der konstituierenden Lösungen in Tabelle X sind ausgedrückt in Litern bei 18° C. Die Konzentrationen sind wie in den früheren Tabellen ausgedrückt.

Tabelle IX.
Spezifisches Gewicht bei 18° C., bezogen auf Wasser bei 18° C.

Konzentration der konstituierenden Lösungen		Ionisationskoeffizienten in Mischung		Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
$^1/_2 K_2SO_4$	KCl	$^1/_2 K_2SO_4$	KCl			
.1035	.01018	.750	.879	1.00389	1.00393	$+0.0_4 4$
.1035	.05412	.721	.874	1.00497	1.00496	$-0.0_4 1$
.7707	.09454	.586	.800	1.02899	1.02899	$\pm 0.0_4 0$
.5998	.9558	.533	.766	1.04271	1.04341	$+0.0_3 7$

Tabelle X.
Oberflächenspannung bei 15° C.

Konstituierende Lösungen				Ionisationskoeffizienten in Mischung		Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
Konzentration		Volumen						
$^1/_2 K_2SO_4$	KCl	$^1/_2 K_2SO_4$	KCl	$^1/_2 K_2SO_4$	KCl.			
.7243	.2718	.49124	.50902	.581	.769	7.438	7.435	—0.003
.2423	.7483	.50535	.49466	.569	.788	7.447	7.430	—0.017
.8917	.6869	.49330	.50693	.535	.763	7.471	7.475	+0.004
.4921	1.7115	.51100	.48989	.470	.742	7.527	7.529	+0.002
1.1936	1.4158	.49646	.50354	.445	.740	7.554	7.550	—0.004

Nach Tabelle IX erscheint es, dass das spezifische Gewicht einer Lösung dieser Salze von einer mittleren Konzentration von ungefähr 0,05 bis 0,5 aus obiger Formel mit den obigen Werten für Ionisationskonstanten berechnet werden kann.

Aus Tabelle X findet diese Formel für Oberflächenspannung von Lösungen dieser Salze von einer Konzentration 0,5 bis 1,3 Anwendung.

Summe der Resultate.

Nach obigen Resultaten ist es möglich, mit Hilfe der Dissociationstheorie und der aus einfachen Lösungen erhaltenen Daten, Leitungsfähigkeit, spezifisches Gewicht und Oberflächenspannung von stark verdünnten Lösungen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfat, innerhalb der experimentellen Fehlergrenze, vorauszusagen.

UNTERSUCHUNGEN ÜBER REPARATURBEDÜRFTIGE BATTERIEPLATTEN.

Von *J. K. Pumpelly.*

Die drei angeführten Beispiele (Figur 33, 34 und 35) sind Photographien zweier Arten von Platten für Akkumulatoren, die ungefähr 2 Monate lang in elektrischen Wagen in den Strassen von Chicago benutzt worden sind. Sie sind wahrscheinlich 60 mal geladen und entladen worden. Die Platte No. 2 scheint am meisten gelitten zu haben. Sie wurde gebildet durch einen elektrochemischen Prozess, bei dem Salpetersäure in Verbindung mit Schwefelsäure auf die Platte eingewirkt haben. Mechanisch wurde sie dargestellt durch ein neues Verfahren, und zwar indem die Oberfläche einer reinen, weichen, gewalzten Bleiplatte eingekerbt und nachher, wie oben erwähnt, behandelt wurde. Zuerst muss sie der elektrochemischen Einwirkung des Ladestromes eine grosse wirksame Oberfläche dargeboten haben und zeigte dann grosse Energie bei der Entladung. Nach 2 Monaten im Betriebe war die sorgfältig zubereitete Platte zerstört. Die anfängliche schnelle Umwandlung, welche darin besteht, dass sie die messergleichen Ränder der eingekerbten Oberfläche wegfrisst und die Rinnen mit Bleisulfat ausfüllt, setzt ihr zerstörendes Werk fort, sodass jedes Laden einen kleinen Teil der weichen Enden am positiven Pol in Bleisuperoxyd verwandelt. Obschon die Wirksamkeit der Platte, je mehr Blei umgewandelt wird, sich für eine kurze Zeit vermehrt, kommt doch bald der Zeitpunkt, an dem die dünnen Ränder der Bleiplatte gänzlich umgewandelt und also von ihrer Basis gelöst sind. Das Bleisulfat wird in die elektrolytische Lösung gespült und lagert sich zwischen den Platten ab. Wenn dann so der Kontakt unterbrochen ist und die ehemals wirksamen Batterieplatten untauglich geworden sind, so sind sie für den Gebrauch wertlos und

hinderlich. Dies wird sicher das Resultat sein bei allen positiven, nach der Planté-Methode dargestellten Elektroden, da sie notwendigerweise aus weichem, reinem Blei hergestellt werden müssen. Daher wurden solche Platten sehr dick gemacht, um die langsame, aber sichere Zerstörung möglichst hinauszuschieben. No. 1 ist eine Platte des Faure-Typus, welche dieselbe Arbeit geleistet hat und aus demselben Wagen ge-



Fig. 33.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht $1\,^1/_8$ Pfund.
Dimensionen: $4^3/_4 : 7^3/_4 : ^1/_8$.

nommen wurde wie Platte No. 2. Ein Bruch riss die verbindende Stange fort, aber die Beschaffenheit der Platte zeugt für sich selbst. No. 3 hat noch mehr Arbeit geleistet; die kleine Platte wurde 3 mal mehr angestrengt als ihrer Beschaffenheit nach ursprünglich bestimmt war; trotzdem zeigt die Platte ein gutes und solides Aeussere.

Ueber diesen wichtigen Gegenstand kann man noch vielerlei sagen. Aus den vielen Beispielen, die in die Reparaturwerkstatt für Batterien gebracht wurden, wurde viel praktischer Nutzen gezogen, besonders wie man am geeignetsten Verbesserungen anbringen konnte. Vor allem haben wir aber gelernt, dass es unvorteilhaft ist, die

alten Rinnen der Platte wieder auszuhöhlen. Unrichtig wäre es, zu erklären, dass die gegenwärtige, hastige Darstellung der sogenannten Planté-Platten die beste sei. Das Gegenteil ist an den drei in diesem Artikel angeführten Beispielen gezeigt. Ebenso



Fig. 35.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht $2\frac{1}{4}$ Pfund.
Dimensionen: $5\frac{1}{8} : 7\frac{1}{8} : \frac{1}{4}$.

wenig kann man sagen, dass die Methode der Herstellung der Platten nach Faure am vorteilhaftesten wäre. Es giebt nur sehr wenig Bestes auf dem ganzen Gebiet. Für Motorfahrzeuge, bei denen es darauf ankommt, zu wissen, wie wenige Pfund Blei zum Betriebe nötig sind und auf wieviele Pfund, die Arbeit leisten, man sich ver-



Fig. 36.
Reparaturbedürftige Akkumulatorenplatte. Gewicht $2^{1}/_{4}$ Pfund.
Dimensionen: $4^{3}/_{8} : 7^{3}/ : 4^{1}/_{8}$.

lassen kann, scheint der Faure-Typus der beste. Bei der auf diese Weise hergestellten Batterie wurden die Kenntnisse über Akkumulatorenbau, Güte des Materials und lange Erfahrung aufs sorgfältigste zu Rate gezogen.

VERFAHREN ZUR DARSTELLUNG VON HALOGENSAUERSTOFFSALZEN DURCH ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Paul Imhoff.*

Bei der Elektrolyse von Alkali-, Erdkali- oder Magnesiumchlorid zwecks Gewinnung von Bleichflüssigkeit, Chloraten u. s. w. traten bei den bisherigen Verfahren gewisse Nebenreaktionen ein, welche die Stromausbeute stark herabdrückten. Die

hauptsächlichste der vor sich gehenden Nebenreaktionen ist die Wasserzersetzung; diese veranlasst dann eine unerwünschte chemische Reaktion, die darin besteht, dass die bereits gebildeten Halogensauerstoffverbindungen durch den an der Kathode auftretenden Wasserstoff reduziert werden. Die Stromausbeute kann hierdurch unter Umständen auf Null zurückgehen. Haber (Handbuch der Elektrochemie, Seite 445, 1898) sagt über diesen Punkt:

»Wenn starke Bleichlaugen hergestellt werden sollen, ist ein ökonomischer Betrieb nur möglich, wenn die Konstruktion der Apparate die Reduktion stark zurückdrängt.«

Zum Teil versuchte man die Reduktion durch Anwendung eines Diaphragmas zurückzudrängen, doch erwies sich die Anwendung dieser Vorrichtung auf die Dauer als unpraktisch. In vielen Betrieben wird auch heute noch mit Diaphragma gearbeitet, doch wohl nur deshalb, weil man es unter zwei Uebeln als das kleinere ansieht.

Auch ist der Reduktion durch grössere Stromdichte an der Kathode entgegengewirkt worden. Man erhöht aber dadurch die Badspannung sehr. Um diese wieder zu erniedrigen, wäre eine entsprechende Vergrösserung der Anode erforderlich, was gleichfalls nicht immer angängig ist, da letztere meistens aus einem sehr kostbaren Material besteht.

Das vorliegende Verfahren gründet sich nun auf die Beobachtung, dass lösliche Chromate die Eigenschaft besitzen, in geringer Menge zum Elektrolyten hinzugesetzt, gewissermassen auf mechanische Weise, eine Abscheidung des Wasserstoffes zu bewirken, und zwar in der Weise, dass derselbe in Gasform aus der Lösung entweicht und ihm dadurch seine Reduktionskraft genommen wird. Es findet hierbei — dies ist wohl zu beachten — keine Reduktion des Alkalichromates statt, auch nicht vorübergehend, und infolge dessen genügt bereits ein verhältnismässig geringer Zusatz.

Es ist bereits die Verwendung von Chromat bei der elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffsalzen in dem D. R. P. 30222 in Anwendung gekommen. Dort geschah der Zusatz, um die Bildung freien Wasserstoffes zu verhindern. Das macht ein Diaphragma erforderlich, saure Chromatlösung an der Kathode und bedingt einen Verbrauch des Chromates und daher einen Ersatz desselben.

Das Verfahren möge durch einige Beispiele, die Hypochlorit- und Chloratbildung zeigen und aus denen zugleich die Wirksamkeit der Methode hervorgeht, erläutert werden.

100 ccm einer Lösung, welche 20 g KCl und 1,5 g KOH enthielt, wurden bei 15 bis 18° C. mit 0,7 Ampère elektrolysiert. Die Kathode bestand aus zwei viereckigen Platinblechen von je 16 qcm beiderseitiger Oberfläche und 3 cm Abstand, zwischen denen sich als Anode ein Platindraht von 1,6 qcm Oberfläche bei 0,8 mm Durchmesser befand.

Die Auswertung der Versuche wurde nach der von Oettel (Zeitschrift für Elektrochemie I, Seite 354) angegebenen Methode, welche es gestattet, den Gang derartiger Elektrolysen ziffernmässig darzustellen, vorgenommen.

Die Methode besteht darin, dass das aus der Versuchszelle entwickelte Gas analysiert wird, so dass man mit Hilfe eines in den gleichen Stromkreis eingeschalteten Knallgasvoltameters in den Stand gesetzt wird, nach dem Faraday'schen Gesetze zu berechnen, welche Quantitäten des Stromes in Prozenten zur Bildung von Halogensauerstoffsalzen gedient haben, welche Teile andererseits durch die nichterwünschte Wasserzersetzung oder durch Reduktionserscheinungen unwirksam geworden sind.

In dem vorliegenden Falle z. B. sollte sich, wenn durch die Elektrolyse nur Halogensauerstoffsalze gebildet werden, reiner Wasserstoff an der Kathode in gleicher Menge wie im Voltameter entwickeln. Thatsächlich zeigt sich nun, dass nicht die der Voltameterangabe entsprechende Wasserstoffmenge zur Abscheidung gelangt, und dass gleichzeitig an der Anode verschieden grosse Mengen Sauerstoff auftreten. Die fehlende Quantität Wasserstoff hat dazu gedient, bereits gebildete Halogensauerstoffsalze zu reduzieren, der auftretende Sauerstoff aber hat keine Oxydation bewirkt und ist also für diese verloren gegangen. Da mit dem Sauerstoff an der Kathode gleichzeitig eine äquivalente Menge Wasserstoff frei wird — weshalb dieser Stromanteil Wasserzersetzung genannt worden ist —, so kann man die drei Stromteile für Reduktion, Wasserzersetzung und Ausbeute quantitativ durch Wasserstoffvolumina ausdrücken. Das Verhältnis dieser Wasserstoffmengen zu den im Voltameter abgeschiedenen giebt die prozentige Stromverwendung.

Die in den untenstehenden Beispielen ausgeführten Versuche wurden also derartig ausgeführt, dass in den gleichen Stromkreis mit der mit einer Vorrichtung zum Sammeln

der entstehenden Gase versehenen Versuchszelle ein Voltameter eingeschaltet wurde, und dass nun zu bestimmten Zeiten (Spalte 1) Gasproben gesammelt wurden, wahrend die gleichzeitig im Voltameter gebildete Wasserstoffgasmenge (Spalte 2) aus dem Knallgasvolumen berechnet wurde. Aus den durch Analyse erhaltenen Zahlen für das Wasserstoff- (Spalte 3) und für das Sauerstoffvolumen (Spalte 4) der Versuchszelle wurden dann nach Obigem die in den Kolumnen 5, 6 und 7 zusammengestellten Zahlen berechnet. Diese letzteren geben also an, in welcher Weise sich zu der angegebenen Zeit die Verwendung des Stromes prozentig gestaltet.

Um das Endergebnis zu erfahren, wurde die Ausbeute an Halogensauerstoffsalzen auf titrimetrischem Wege ermittelt, indem die unterchlorige Säure jodometrisch, das wirksame Gesamtchlor dagegen, die Gesamtoxydationsfähigkeit (d. h. die Summe von Hypochlorit und Chlorat) durch Titration mit Bichromat und Ferrosulfat in saurer Lösung bestimmt wurde. Die Differenz der beiden Werte ergiebt dann die Menge des gebildeten Chlorates. Diese Mengen, auf Chlor umgerechnet, wurden mit der dem Stromverbrauch entsprechenden theoretischen Gesamtchlormenge (aus der Kupferabscheidung eines in den Stromkreis eingeschalteten Kupfervoltameters berechnet) verglichen. So ergab sich die prozentige Stromverwendung auf Hypochlorit und Chlorat, sowie die Gesamtstromausbeute.

Beispiel I.

Ohne weiteren Zusatz.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
20 Minuten	63,2	39,8	2,0	6,3	37,1	56,6

Versuchsdauer 2 Stunden. Spannung 3,95 bis 4,05 Volt.

Cu = 1,8175 g = 2,036 g Cl (theor. Ausb.)

Gefunden für

wirksames Gesamtchlor	= 0,712 g	=	34,9 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor	= 0,515 g	=	25,3 pCt. „ „
daraus für Chloratchlor	= 0,197 g	=	9,6 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel II.

Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
40 Min.	61,9	62,0	1,6	5,1	—	95,0
1 Stunde 35 „	60,6	61,6	6,7	21,2	—	79,5
1 „ 55 „	62,2	62,3	7,8	25,0	—	75,0

Versuchsdauer 2 Stunden. Spannung 3,9 Volt.

Cu = 1,8837 g = 2,11 g Cl.

Gefunden für

wirksames Gesamtchlor	= 1,973 g	=	93,5 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor	= 1,247 g	=	59,1 „ „ „
daraus für Chloratchlor	= 0,726 g	=	34,4 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel III.
Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
28 Min.	48,2	47,6	2,2	9,1	1,2	89,7
4 Stunden 15 „	50,0	49,2	8,8	35,2	1,6	63,2
4 „ 55 „	55,0	50,2	8,5	33,4	1,6	65,0
Während einer Nacht unterbrochen.						
6 „ — „	49,5	43,1	6,9	27,9	12,9	59,2
6 „ 45 „	49,0	39,0	7,0	28,6	20,4	51,0

Versuchsdauer 7 Stunden. Spannung 3,9 bis 4,0 Volt.

Cu = 5,925 g = 6,637 g Cl. (theor. Ausb.)

Gefunden für
wirksames Gesamtchlor = 4,15 g = 62,5 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor = 0,764 g = 11,5 „ „ „
daraus für Chloratchlor = 3,386 g = 51,0 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel IV.
Zusatz von 2 g SiO_2.
Nach 100 Minuten Zusatz von 0,5 g K_2CrO_4.

Zeit	Voltameter	Versuchszelle		Stromverwendung in Prozenten auf		
	ccm H_2	ccm H_2	ccm O_2	Wasserzers.	Reduktion	Ausbeute
1 Stunde — Min.	48,6	32,7	0,7	2,9	32,7	64,4
1 „ 20 „	48,2	29,3	0,7	2,9	39,2	57,9
Zusatz von Chromat						
2 „ 20 „	47,8	47,8	1,8	7,5	—	92,5
3 „ — „	48,2	48,2	2,2	9,1	—	90,9
4 „ 20 „	48,2	48,2	3,0	12,4	—	87,6
5 „ 45 „	48,2	48,2	3,9	16,2	—	83,8
7 „ 45 „	48,6	47,3	4,7	19,3	2,7	78,0
9 „ 10 „	48,6	45,8	5,2	21,4	5,8	72,8

Versuchsdauer $9^1/_4$ Stunden. Spannung 3,85 bis 3,95 Volt.

Cu = 7,8273 g = 8,766 g Cl. (theor. Ausb.)

Gefunden für
wirksames Gesamtchlor = 6,86 g = 78,3 pCt. Amp. Ausb.
„ Bleichchlor = 4,69 g = 53,5 „ „ „
daraus für Chloratchlor = 2,17 g = 24,8 pCt. Amp. Ausb.

Beispiel I dient als Vergleichsversuch und zeigt eine ausserordentlich starke Reduktion. Demgegenüber ist bei Beispiel II durch den Zusatz von nur 0,5 g K_2CrO_4 die Reduktion vollständig aufgehoben und die Stromausbeute entsprechend hoch. Beispiel III zeigt die Wirkung des Chromatzusatzes bei einem Dauerversuche. Die Reduktion ist gering. Erst nachdem die Flüssigkeit einen höheren Gehalt an Halogen-

sauerstoffsalzen erlangt hat, nimmt die Reduktion stark zu.

Sehr gut zeigt sich die Wirkung des Chromatzusatzes bei Beispiel IV. Zunächst wurde ohne solchen bei Zugabe von Siliciumoxyd gearbeitet (s. Patent 110420, Kl. 12). Nach 100 Minuten erfolgte Zusatz von 0,5 g Chromat. Die sehr starke Reduktion hört vollständig auf, obwohl, wie aus der Tritation hervorgeht, der Gehalt an Hypochlorit beträchtlich ist. Auch hier beginnt die Reduktion erst, nachdem die Lauge eine bestimmte Konzentration an Halogensauerstoffsalzen erlangt hat.

Ueber den Chromatzusatz mag im allgemeinen bemerkt werden, dass eine ganz allgemeine Angabe über die Mengenverhältnisse nicht möglich ist, da die speziellen, sehr variablen Umstände der Elektrolyse hier eine grosse Rolle spielen. Für allgemein giltig kann die Regel gelten, dass so lange Chromatzusatz zulässig ist, als die durch denselben veranlasste Wasserzersetzung weniger Stromverlust bedingt als die ohne Chromatzusatz auftretende Reduktion. Bei einem Zusatz von 5 g auf 100 ccm wurden noch gute Resultate erhalten.

Das Verfahren ist im Deutschen Reiche patentiert. Der Patent-Anspruch für dasselbe lautet: Verfahren zur Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse von Alkali-, Erdalkali- oder Magnesiumhaloiden, gekennzeichnet durch den Zusatz von löslichen Chromaten bei neutralem oder alkalischem Elektrolyten, zum Zwecke der Abscheidung des Wasserstoffes in freiem Zustande.

FORTSCHRITTE IN DER ENTWICKELUNG DER SEKUNDÄRBATTERIEN IN DEN LETZTEN 25 JAHREN.

(Schluss.)

In Verbindung mit abgesonderten Lichtanlagen sind Akkumulatoren in ausgedehntem Masse und mit Erfolg verwendet worden, und in England wurde ihre Einführung in elektrische Zentralstationen beschlossen, während sie in vielen kleineren Städten Nordamerikas zwei Jahre hindurch bei vielen Privatanlagen gesondert zum Gebrauch kamen; in Deutschland wurde die erste elektrische Kraftstation mit Akkumulatoren als Ergänzung in Frankfurt von der Gasgesellschaft eingerichtet. Die Verwaltungen von mehreren grossen deutschen Städten nahmen die Beleuchtungsprojekte selbst in die Hand, grosse Summen wurden bei Seite gelegt und Anlagen von 8000 bis 30000 Lampen beschlossen. Diese Bewegung erstreckte sich auch über andere Stadte des Kontinents. In verschiedenen Gegenden nahm man den Gedanken, Strassenbahnen mit Akkumulatoren zu betreiben, wieder auf, und man baute auf die Resultate der ersten spärlichen Versuche auf diesem Gebiete übertriebene Hoffnungen. Wir erwähnen Reckenzauns Experimente mit einem Wagen in Berlin im Jahre 1886, wofür er die Akkumulatoren aus England kommen liess, und die vergleichenden Versuche, die bei der internationalen Ausstellung in Antwerpen zwischen Wagen gemacht wurden, die von Dampf, Pressluft und Elektrizität, letztere in Akkumulatoren aufgespeichert getrieben wurden, wobei das elektrische System augenscheinlich sehr günstige Resultate lieferte. Im April 1885 begann ein Wagen mit Julien-Akkumulatoren in Brüssel zu laufen; in demselben Jahr wurden noch zwei weitere Wagen hinzugefügt. Sie legten im Jahre 1887 allein 34000 engl. Meilen zurück, aber der finanzielle Gewinn war nicht sehr zufriedenstellend wegen der schnellen Zerstörung der Batterien, und nach fünfjährigen erfolglosen Bestrebungen, wenigstens die Unterhaltungskosten herauszuschlagen, wurde der Versuch abgebrochen, und man nahm wieder seine Zuflucht zu Pferden. Wir wollen hierbei auch der Versuche gedenken, welche auf dem Birminghamer Central Tramway im Jahre 1888 gemacht wurden, denn diese Linie sollte später der Schauplatz und das Schlachtfeld für so viele zivilisierende Systeme sein.

Die Bewegung erstreckte sich sogar bis zu unseren Antipoden, indem ein von Akkumulatoren getriebener elektrischer Wagen in South Yarra in Australien auf der Bildfläche erschien. Der Akkumulatorwagen beschränkte sich jedoch nicht nur auf Strassenbahnen, denn im Jahre 1889 wurde der erste elektrische Omnibus mit Erfolg von Radcliffe Ward in Betrieb gesetzt. Während die Zahl

der elektrischen Boote auf der Themse allmählich zugenommen hatte — das grösste ist die »Viscountess Bury«, welche bei einer Länge von 68 Fuss bis jetzt noch nicht übertroffen wurde —, war es nur selbstverständlich, dass eine bewegende Kraft, die keiner Feuerung bedurfte und auch keine schädlichen Produkte von sich gab, sich besonders als Triebkraft unter Wasser eignen mochte. Deshalb wurden unzählige Versuche mit unterseeischen Booten gemacht, die von Akkumulatoren bewegt wurden. Ein solches Boot lief in Liverpool im Jahre 1886 mit grossem Erfolg und ein anderes im darauffolgenden Jahre in Frankreich. Letzteres inspirierte den Pariser »Figaro« zu der Weissagung, dass »diese Erfindung bestimmt sei, Frankreich die Oberherrschaft zur See zu erteilen«.

Auch in der Telegraphie haben sich die Akkumulatoren als sehr zufriedenstellend erwiesen, und im Haupttelegraphenamt in Berlin sind seit 1888 Batterien in bedeutender Ausdehnung in Gebrauch.

Von neuem kamen wissenschaftliche Untersuchungen den praktischen Arbeiten zu Hilfe und eine der bemerkenswertesten ist Professor Ayrtons Schrift »Die Arbeitsleistung der Sekundärbatterien«, welche er bei dem Kongress der »Institution of Electrical Engineers« in Edinburgh vortrug. In dieser Schrift waren alle die Vorsichtsmassregeln aufgezählt, wie sie damals für die Batterien notwendig waren, um ein richtiges Arbeiten zu erzielen. Sie enthielt soviel praktische Winke, dass die Vorschriften, welche namentlich ein Laden in kleinen Beträgen anraten und davor warnen, Zellen auch nur für kurze Zeit in ungeladenem Zustande zu lassen, fast allgemein angenommen wurden.

Bald darauf wurden in der Herstellung der Akkumulatoren, namentlich des verbesserten Planté-Typus, solche Fortschritte gemacht, dass ihre feste Konstruktion jene Vorsichtsmassregeln überflüssig machte, und Professor Ayrton selbst war der erste, welcher diese Thatsache, ein Ergebnis langwieriger Untersuchungen, anerkannte. Für die Wärter von Privatanlagen, welche bedeutend an Zahl zugenommen haben, hat David Salomons im Jahre 1886 ein praktisches Handbuch veröffentlicht: »Ueber die Behandlung von Akkumulatoren«, welches seither viele Auflagen erlebt und sich als sehr praktisch erwiesen hat.

Eine andere wichtige Anwendung für Akkumulatoren ist das elektrische Schweissen. Nach dem Verfahren von Bernardo wird das zu schweissende Stück mit dem einen Pole und ein Kohlenstift mit dem anderen Pole verbunden, und es entsteht auf diese Weise ein Bogen. Die Firmen Lloyd und Lloyd in Birmingham führten dieses System in ihren Werken ein.

Seit Beginn des Jahres 1894 sind Akkumulator-Batterien zur Aushilfe für Zentralstationen einige Jahre hindurch verwendet worden, um ihre Brauchbarkeit zu rechtfertigen. Sie hatten sich als ökonomisch erwiesen und einen durchschnittlichen Wirkungsgrad von ungefähr 80 % ergeben, und da ihre beständigen Eigenschaften sehr gunstig waren, wagten die Fabrikanten, in längere Kontrakte zu mässigen Preisen einzugehen.

Zwei interessante und ausgedehnte Strassenbahnen mit Akkumulatorenbetrieb, welche nach einer neuen Methode arbeiten, sind die in Paris und Hannover. Auf der Puteaux-Strecke in Paris werden die Batterien, deren Kapazität für einen Tag ausreicht, während des Aufenthalts an der letzten Station geladen. Die Zeit variiert zwischen 12 und 20 Minuten, und die Ladung erfolgt nicht, wie bisher üblich war, bei konstanter Stromstärke, sondern bei konstanter Spannung. Nach dieser Methode ist es möglich, die Batterien in kurzer Zeit wieder zu laden. Dabei werden 50 % der ganzen Ladung in der ersten Stunde abgegeben, 75 % am Ende der zweiten und 85 % am Ende der dritten Stunde; die angeblichen Vorteile sind schnelleres Laden, ein Vermeiden der Ueberladung und ein selteneres Abnutzen und Reissen der Batterien.

In Hannover wird ein gemischtes System zum Teil mit Stromzuleitung und zum Teil mit Akkumulatoren-Batterieen verwendet. Es wurde im Jahre 1895 fertig gestellt. Dort wurde zum erstenmale der Versuch gemacht, die Akkumulatoren während der Fahrt durch den oberirdisch zugeleiteten Strom zu laden. Zu Anfang des Jahres 1897 waren ungefähr 3,2 Meilen mit oberirdischer Stromzuführung und 2,6 Meilen mit Akkumulatoren in Betrieb. Die Ladung erfolgt auf Strecken von 0,4 bis 1,2 Meilen, die Entladung auf einem Wege von 0,7 bis 1,8 Meilen. Da aber der Kontakt an allen Stellen des zuführenden Drahtes nicht gleichmässig ist, erhält der Wagen, wenn er in den Schuppen zurückgekehrt ist, noch eine Ergänzungsladung. Jeder Wagen führt 208 Zellen mit sich. Wenn die Batterie vollständig geladen ist, werden die Zellen zuerst in zwei Hälften parallel geschaltet und gleichzeitig ein Widerstand eingefügt. Dieser Widerstand wird dann allmählich verringert und die beiden

Hälften schliesslich hinter einander geschaltet. Die finanziellen Ergebnisse sind, nach den offiziellen Berichten zu urteilen, günstig, da hierbei alle Einzelheiten in Betracht gezogen wurden, und die Mehrkosten des Akkumulatorbetriebes im Vergleich zu dem Zuleitungssystem übersteigen nicht $^4/_{10}$ Pfennig pro Meile.

Die Verbesserungen, welche möglich waren, um das Maximum der Kapazität und der Entladungsmengen in einem Akkumulator zu erhalten, konnten von Anfang an in drei Richtungen gesondert werden: die Typen, bei denen das wirksame Material zur Vergrösserung seines Volumens aufgestrichen wird, die Planté-Typen, bei denen die Oberfläche soweit vergrössert wird, als es überhaupt mit den verfügbaren mechanischen Hilfsmitteln nur möglich ist, und die Typen, die zum Zwecke einer schnelleren elektrischen Bildung mit chemischen Substanzen behandelt werden.

In der That sehen wir aus den aufgeführten Formen der erstgenannten Klasse, dass das Gewicht des wirksamen Materials, bei einer entsprechenden Abnahme der Unterhaltungskosten, bedeutend zugenommen hat. Da aber hierbei die mechanischen Arbeiten in Wegfall kommen, hat man die Uebelstände dadurch zu beseitigen gesucht, dass man die Elektroden in poröse oder durchbrochene Umschläge einhüllte.

Wieder wurde die Notwendigkeit anerkannt, das Material so porös wie möglich zu machen, damit der Elektrolyt freien Eintritt in die Zwischenräume der Platten haben kann. Da aber solche Materialien natürlich sehr schnell zerbröckeln, wurden von einigen Fabrikanten bindende Materialien organischen oder anorganischen Ursprungs dazu genommen. Wie weit und wie lange diese mechanischen oder chemischen Hilfsmittel ihren Zweck erfüllen werden, kann nur die Zeit lehren.

Ein anderes, oft versuchtes und auch patentiertes Mittel bestand darin, dass man aus einer Legierung von Blei mit anderen Metallen diese letzteren beseitigte. Aber mit einer bemerkenswerten Ausnahme ist dieses Verfahren aufgegeben worden, wahrscheinlich wegen der schwierigen Beseitigung der letzten Spuren des fremden Bestandteiles, denn sein Vorhandensein ist für das gute Arbeiten der Zelle als sehr nachteilig befunden worden.

Was die Planté-Akkumulatoren anbetrifft, so gab es zwei Mittel, eine grössere Oberfläche zu erhalten. Man machte entweder Platten aus Bleipartikelchen in krystallinischem Zustande oder man verwendete einfach gewöhnliches metallisches Blei, welches in Form von Bleistreifen mit oder ohne zentrales Gewebe eine grosse Oberfläche bot. Hierauf wurden die Platten chemisch behandelt, und zwar entweder so, dass man die Elektrode vorher irgend einer ätzenden Flüssigkeit aussetzte oder dass man die letztere gleich dem Elektrolyte beimischte. Einige von diesen Prozessen gaben sehr gute Resultate, während wieder andere, nachdem sie einige Jahre hindurch ausgezeichnet gewirkt haben, aufgegeben werden mussten.

Eine Zeitlang hegte man grosse Erwartungen von dem ›Waddel-Entz‹-Akkumulator, einer Verbesserung des Lalande-Chaperon Primärcouple, mit seiner positiven Elektrode aus fein zerteiltem, stark gepresstem Kupfer und der negativen aus elektrisch niedergeschlagenem Zink in einer Lösung von kaustischer Soda. Solche Batterien sind augenscheinlich mit Erfolg benutzt worden zu Strassenbahnen und Unterseebooten, da ihr Gewicht geringer ist als das der Bleiakkumulatoren. Es scheinen sich jedoch unvorhergesehene Schwierigkeiten eingestellt zu haben, denn man hört jetzt sehr wenig von dieser Konstruktion.

Wir treffen heutzutage die Akkumulator-Batterien fast in jedem Zweige der Industrie an, in welchem auch die Elektrizität ihre Anwendung findet, und das ist wegen der Vorteile, die sie gewähren und die auch anerkannt und gebührend gewürdigt worden sind, leicht erklärlich. Tausende von elektrischen Lichtanlagen und hunderte von elektrischen Zentralstationen zeugen für ihre Nützlichkeit, und in der Telegraphie, Telephonie und bei vielen anderen Einrichtungen sind sie eine wertvolle Aushilfe. Die Akkumulatoren verwirklichen gewissermassen die idealste Form eines Zugmittels. Die Einwände hinsichtlich des Kostenpunktes, die gegen ihre Verwendung rieten, Einwände, die in den vergangenen Jahren nur zu wohl begründet waren, sind allmählich niedergeschlagen worden, dank den Verbesserungen in der Herstellung und den Erfahrungen, die man in dieser langen Zeit gemacht und die nun ihrer Behandlung zu gute kommen. Solches wird durch die neuesten finanziellen Resultate in Hannover bestätigt.

Die grosse Zahl von elektrischen Booten übertrifft infolge ihrer leichten Lenkbarkeit ihre Nebenbuhler, die mit Dampf oder



Petroleum angetrieben werden, und die schwarzen und gelben elektrisch getriebenen Wägelchen in den Strassen Londons verlieren den Reiz der Neuheit immer mehr von Tag zu Tag und werden in kurzer Zeit zu den gewöhnlichsten Erscheinungen gezählt werden.

Wenn in der Entwickelungsgeschichte der Akkumulator-Batterien auch keine plötzliche überraschende Umwälzung eingetreten ist, so kann doch im allgemeinen ein wesentlicher Fortschritt nicht geleugnet werden. Die Macht der Thatsachen hat ihre Gegner zu Anhängern gemacht, während der Strom der öffentlichen Meinung stark zu ihren Gunsten floss.

REFERATE.

Ueber das elektrolytische Verfahren von H. Beeker zur Herstellung glänzender Metallüberzüge. E. Ronco. L'Ind. électrochimique, n. Chem. Ztg. Rep. II. 2. 92.

Das Verfahren gestattet, Metallplatten, welche mit einem anderen Metalle überzogen sind, lediglich durch Elektrolyse herzustellen. Um z. B. versilberte Kupferbleche zu erhalten, dient als Kathode eine auf beiden Seiten versilberte und hoch polierte Kupferplatte, der durch Reiben mit trockner Schwefelblume eine schone goldgelbe Farbe erteilt worden ist. In einen isolierenden Rahmen gefasst, welcher den Niederschlag von Metall am Rande verhindert, wird sie während einer sich nach der Menge des niederzuschlagenden Metalles und der Stärke des verwendeten Stromes richtenden Zeit in einem Silberbade der Elektrolyse ausgesetzt. Nachdem sie dann rasch in ein Bad, welches auf 1000 T. Wasser $^1/_2$ T. Salpetersäure enthält, getaucht ist, wird sie noch feucht zwischen Kupferanoden in ein Kupferbad gehängt. Hält man die Dichte des dieses durchfliessenden Stromes auf der richtigen Hohe und sorgt für entsprechende Bewegung des Elektrolyten, so erhält man ganz gleichmassig versilberte Kupferbleche von hohem Glanze, welche von der Kathode abgenommen und in derselben Weise wie durch Auswalzen erhaltene bearbeitet werden können. Ihre Herstellungskosten betragen etwa 2,40 Mk., während sich ihr Verkaufswert auf 6,40 bis 9,60 Mk. pro 1 kg stellt. Sie lassen sich zu den verschiedensten Gegenständen verwenden. Das Verfahren ist für alle Metalle brauchbar, welche sich in zusammenhängender Schicht niederschlagen. Man kann so Gegenstände der verschiedensten Art erhalten, die eine so schone Politur, wie sie das Silber annimmt, besitzen.

Neuer elektrolytischer Alkali-Prozess. (Kraft und Licht. 1900. 10. 115.)

Kürzlich wurde eine Demonstration mit dem Hargreavas-Bird'schen elektrolytischen Alkali-Prozess in dem provisorischen Werke der General Electrolytic Patent Company, Limited, in Farnworth bei Widnes vorgenommen. Die benutzte elektrolytisce Zelle ist sehr einfach. Die beiden Seitenwände von je 10 Fuss × 5 Fuss werden durch die kombinierten Diaphragmas und Kathoden gebildet. In dem engen Raum zwischen diesen Seitenwänden sind die Kohlenanoden plaziert. Die Anoden- und Kathodenflächen werden so geschlossen in Betrieb gesetzt. Das Natriumprodukt wird durch die Wirkung des elektrischen Stroms zu der ausgesetzten Oberfläche der Kathoden gebracht, wo es, einer Atmosphäre von Kohlensäure und feuchtem Dampf begegnend, sofort aufgelöst und zurückgedrängt wird. Daher ist durch Abfluss von der hundert Quadratfuss Kathodenoberfläche ein beständiger Strom einer starken Losung von kohlensaurem Natron vorhanden, während das von den Anoden ausgehende Chlor unverdünnt zur Benutzung in der Bleichpulver- oder Chloratfabrik abgeleitet wird. So werden Natron und Chlor durch direkte Zersetzung von gewohnlichem Salz ohne Einführung eines anderen Bestandteils und ohne Produktion eines unnützen Materials erzeugt. Ausgedehnte Werke werden in Middlewich, Cheshire, gebaut, wo ein grosses Terrain erworben wurde, welches unterwärts ein wertvolles Salzlager hat. Hier ist ein Kohlenschacht in grosser Nähe. In den Werken werden 250 Zellen eingerichtet, von denen jede 37 t Sodaasche und 68 t Bleichpulver jährlich erzeugen kann, und welche 37 pCt. nutzbaren Chlor, eine Gesamtleistung von über 9000 t Asche und über 16000 t Bleicherde enthalten.

Die elektrolytische Metallfällung unter Anwendung von Elektroden aus Platindrahtgewebe. (Die Elektrizität. 00. 3. 66).

Bei der quantitativen Bestimmung der Metalle aut elektrolytischem Wege verwendet man allgemein Kathoden aus kegelförmig oder cylindrisch gebogenem Platinblech, auf welche man unter Einhaltung geeigneter Stromdichte das Metall aus seiner Losung niederschlägt. Als Anode dient ein spiralförmiger dicker Platindraht, der im Centrum des Kathodenkegels oder -zylinders steht. Clemens Winkler machte in den »Ber. d. deutschen chemischen Gesellschaft« darauf aufmerksam, dass bei dieser Anordnung die Stromdichte an der inneren Metallfläche grosser ist als an der äusseren, und dass dementsprechend sich auch der Metallüberzug überwiegend an sie absetzt. Alle Vorschläge, wie Durchlochung der

Kathode und gabelige Gestaltung der Anode vermochten dem Uebelstande nicht zu steuern oder ergaben kein festes Haften des Metallniederschlages. Es wurde nun beobachtet, dass, wenn man das Metall nicht auf der breitverlaufenden Fläche eines Platinbleches, sondern auf Platindraht niederschlägt, das Metall den Draht in einer in sich geschlossenen Schicht umhüllt. Es bildet sich gleichsam eine Rohre, deren Wandung man durch die fortdauernde Wirkung des Stromes fast beliebig verstärken kann. Die Ablagerung vollzieht sich mit grösster Gleichmässigkeit rings um den Kathodendraht, und es zeigt sich selbst bei minder kompakten Metallniederschlägen nicht die mindeste Neigung zum Abblattern. Infolgedessen wird die Kathodenoberfläche nicht allein weit besser ausgenutzt, sondern man kann auch mit ungleich grösserer Stromdichte und deshalb weit schneller arbeiten, als mit einer konischen, zylindrischen oder auch schalenförmigen Elektrode. Da ein Platindraht nur geringe Oberfläche darbietet, so ist bei Metallfällungen die Anwendung desselben in gestreckter Form ausgeschlossen. Dagegen wird der Zweck in überraschend vorzüglicher Weise erreicht, wenn man den Draht in Gestalt eines Gewebes verwendet. Besonders bemerkenswert ist die bedeutende Abkürzung der Ausfällung, die im vierten Teil der sonst üblichen Zeit stattfindet. Nicht unwichtig ist, dass man auf diese Weise die Fällung des Kupfers auch aus schwefelsaurer Losung vornehmen konnte, sodass sich bei einiger Behendigkeit der Niederschlag mit Stromunterbrechung auswaschen liess.

Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Stromsammlern. (Zeitschr. f. Elektrot. 35. 454.)

Der Zweck eines Apparates von R. Hopfelt in Berlin ist die Zeit des Abfalles der elektromotorischen Kraft am Ende der Entladung, sowie die Zeit des Anwachsens derselben am Ende der Ladung ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke dadurch zu bestimmen, dass bei der Messung die das Instrument durchlaufenden Ströme in solcher Weise auf die Nadel einwirken, dass der Einfluss der Stromstärke auf die Klemmenspannung eliminiert wird.

Ist e_0 diejenige elektromotorische Kraft, welche ein Sekundärelement haben würde, wenn es im gleichen Ladungszustande längere Zeit hindurch weder Strom empfangen noch abgegeben hätte, w der innere Widerstand und p die Polarisation, so ergiebt sich die Klemmenspannung k aus der Gleichung

$$k = e_0 + iw + p,$$

worin i und p als positiv gelten, wenn i die Richtung des Ladestromes besitzt. Setzt man ferner $rp = i \cdot f(t)$ worin f (t) irgend eine Funktion der Zeit bedeutet, welche sich zwar unmittelbar nach einer Aenderung der Stromstärke schnell ändert, jedoch jedesmal nach wenigen Sekunden wieder

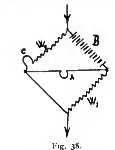


Fig. 38.

sehr nahe denselbe konstanten Wert e_p annimmt, so gilt mit Ausnahme sehr kurzer Zeiten unmittelbar nach der Stromänderung die Gleichung:

$$k = e_0 + i(w + c_p)$$
$$e_0 = k - i(w + c_p).$$

Nach dieser Gleichung lässt sich die Grösse e_0 durch die folgende Einrichtung jederzeit ermitteln (Fig. 37 u. 38). M_1 und M_2 sind die Magnetpole eines Weston-Voltmeters; die Spule desselben besitzt eine doppelte Wickelung S_1 und S_2. Die Batterie ist mit B bezeichnet und D ist die Dynamomaschine, von welcher die Batterie geladen wird, oder der Motor, welchen die Batterie treibt. W_1 ist ein kleiner, in die Hauptleitung eingefügter Widerstand, von dessen Enden die zur Spule S_1 führenden Drähte abgezweigt sind, während W_2 einen grossen, S_2 vorgeschalteten Widerstand bedeutet.

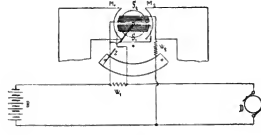


Fig. 37.

W_1 wird so bemessen, dass der Zeiger Z beim Durchgang beliebiger Ströme durch den Stromkreis B W_1 D B die einer Spannung von ca. 2 V pro Element entsprechende Stellung nach jeder Stromänderung sehr schnell immer wieder einnimmt. Nach Versuchen kommt die Nadel stets nach ca. 2 Secunden zur Ruhe.

Gegen Schluss der Entladung nimmt jedoch c_p schnell einen relativ grossen Wert an, ebenso addiert sich am Schluss der Ladung, wenn Gase sich entwickeln, zu der gewöhnlichen Polarisation die Gaspolarisation, so dass der Zeiger zu dieser Zeit schnell zu fallen, bezw. zu steigen beginnt. Besonders auffallend ist der Anstieg bei der Ladung. Derselbe beträgt, gleichgiltig, ob die Stromstärke die dreifache oder nur ein Zehntel des gebräuchlichen Ladestromes ist, ungefähr 0,5 V, und zwar wird dieser Betrag in wenigen Minuten erreicht, so dass der Augenblick der vollständigen Ladung sehr scharf beobachtet werden kann.

Die beschriebene Einrichtung besteht demnach in der Verwendung eines nach Art der Differentialgalvanometer mit doppeltem Stromkreise gebauten Instrumentes, dessen eine Spule wie die Spule eines Voltmeters unter Verwendung eines entsprechenden Vorschaltwiderstandes direkt mit den Endpolklemmen der Batterie verbunden wird, während die andere Spule (wie zur Messung der Stromstärke) parallel zu einem Widerstande im Hauptstromkreis geschaltet ist. Die letztere Spule muss so an den betreffenden Widerstand angeschlossen sein, dass sie in gleichem Sinne vom Strom durchflossen wird wie die andere, sobald ein Entladestrom die Hauptstromleitung durchfliesst. Der Einfluss beider Spulen auf den Zeiger summiert sich in diesem Falle. Es ist dies erforderlich, da die Klemmenspannung hier kleiner ist als die elektromotorische Kraft.

Durchläuft bei derselben Schaltung die Hauptstromleitung ein Ladestrom, so ist die Stromrichtung in den Spulen die entgegengesetzte, und der Einfluss der mit den Klemmen der Batterie verbundenen Spule auf den Zeiger wird durch denjenigen der zweiten geschwächt. Es ist dies erforderlich, da die Klemmspannung in diesem Falle grösser ist als die zu messende elektromotorische Kraft.

Bei Anwendung dieser Messmethode zeigt der Zeiger durch plötzliches Steigen oder Fallen die Vollendung der Ladung oder Entladung der Batterie an, während er in der übrigen Zeit ohne Rücksicht auf den Strom im Hauptstromkreis eine nahezu gleichbleibende Stellung innehält.

Obzwar die Polarisation der Elemente etwa zwei Sekunden, nachdem der Ladestrom sich geändert hat, ihren konstanten Wert wieder erreicht, so erschwert doch dieser Umstand die Benützung des beschriebenen Instrumentes zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft. Diesem Uebelstande abzuhelfen, ist Hopfelt dadurch gelungen, dass er den Widerstand W_1, welchem parallel die Stromspule geschaltet ist,

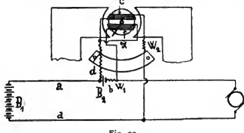


Fig. 39

durch eine Hilfs-Akkumulatorenbatterie ersetzt (D. R. P. 99359). In Fig. 39 ist diese Neuerung dargestellt, und die Fig. 40 giebt diese Neuerung als Wheatstone'sche Brücke schematisch wieder.

Wenn man die Schaltung als eine Wheatstone'sche Brücke betrachtet, so erreicht man durch Einführung der zweiten Batterie B_2 in den Stromkreis b, dass sich bei jeder schnellen Aenderung des Ladestromes ebenfalls die Polarisation der Batterie B_2 ändert, so dass das Verhältniss $\frac{a}{b} = \frac{e}{d}$ nicht gestört wird, also die falschen Angaben infolge der kurzen Polarisationsveränderungen vermieden sind.

Damit der Widerstand der Zusatzbatterie während der Zeit der Ladung bei gleichem Stromdurchgang annähernd konstant bleibt, ist es erforderlich, bei der Entladung der Hauptbatterie die Zusatzbatterie abzuschalten. Würde man die Hilfsbatterie mit entladen, so würde nachher bei der späteren Ladung die Polarisation in beiden Batterien gleichmässig ansteigen und das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$ während der ganzen Zeit der Ladung konstant bleiben, so dass man kein Messresultat erzielen würde. Schaltet man dagegen die Hilfsbatterie bei der Entladung der Hauptbatterie ab, so dass die erstere stets bis zur vollen Gasentwicklung geladen bleibt, so bleibt die Polarisation dieser Batterie mit Ausnahme der kurzen Zeiten, in welchen sich der Ladestrom verändert, konstant. Verändert sich

nun a bei konstantem b, so tritt in der mittleren Brücke x eine veränderte Stromstärke auf, welche den Ladezustand erkennen lässt.

Bei der Schaltung Fig. 37 kann man auch noch auf die Schwierigkeit stossen, dass die Stromstärke, welche durch die Stromspule x fliesst, entsprechend den Stromstärken im Hauptstromkreise, am Anfang der Ladung das Zehnfache von der am Ende der Ladung auftretenden

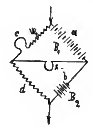


Fig. 40.

Stromstärke beträgt, wenn man z. B. wie bei Strassenbahnbatterien die Ladung mit konstanter Spannung vornimmt.

In einem solchen Falle muss man nun auch zu der obigen Hilfsbatterie seine Zuflucht nehmen; man thut aber gut, wenn man die Schaltung Fig. 37 und Fig. 39 verbindet und vor oder hinter die Hilfsbatterie noch einen kleinen Widerstand mit einschaltet. Man erreicht dann, wenn auch der Ladestrom der Hauptbatterie stark ansteigt, doch nur eine geringe, aber genügende Zunahme der Spannungsdifferenz an den Klemmen der Stromspule und damit auch nur ein geringes Anwachsen des durchfliessenden Stromes.

Nimmt man z. B. als Hilfsbatterie eine Zelle, ist ferner der vorgeschaltete Widerstand 0,01 Ohm, die Ladespannung 2.5 V pro Zelle, und am Anfang der Ladung der Ladestrom 100 A, so beträgt die Spannungsdifferenz zwischen den Endpunkten der Stromspule 3.5 V. Wenn nun am Ende der Ladung ein Strom von nur 10 A durch die Hauptleitung fliesst, würde die Spannungsdifferenz dementsprechend 2,6 V sein. Wenn dagegen die Hilfsbatterie fehlen würde, würden die Spannungsdifferenzen zwischen Anfang und Ende der Ladung von 1 V zu 0.1 V schwanken, woraus man den Vorteil dieser Hilfsbatterie mit Leichtigkeit erkennen kann.

Bei Anwendung dieser Neuerung zeigt der Zeiger durch plötzliches Steigen die Vollendung der Ladung, indem durch die Brückenspule x der Strom schnell abfällt, wenn die Polarisationsspannung der Batterie B_1 einen der Polarisationsspannung der Batterie B_2 proportionalen Wert erreicht hat, oder mit anderen Worten, wenn die Batterie B_1 ebenfalls stark Gas entwickelt. Durch diese Bewegung des Zeigers wird der Zustand in Batterie B_1 erkannt und zwar bei völliger Ladung als auch während der Ladung.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrode mit nachgiebigem Metallrahmen. — Fräulein Wilhelmine Graeber in Basel. — D. R. P. 107513.

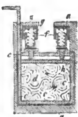


Fig. 41.

Der Rahmen *a* umgiebt den Bleirahmen *c*, in welchen die wirksame Masse *d* eingetragen wird. Gegen diese legt sich die bewegliche Leiste *h*, welche durch die im Gehäuse *f* eingeschlossenen Spiralfedern *g* gegen die wirksame Masse *d* gedrückt wird. Die Gehäuse *f* sind zur besseren Abdichtung mit Fett gefüllt.

Elektrode für Stromsammler. — H. Mildner und O. Pieschel in Löbtau bei Dresden. — D. R. P. 107514.

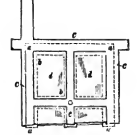


Fig. 42.

Eine fensterartig durchbrochene Aluminiumplatte *a* ist an den nicht von wirksamer Masse bedeckten Stellen mit einer Bleihülle *c* versehen. Die Ränder *b* der

Alaminiumplatte ragen in die Masseblöcke *d* hinein und verhindern ein Herausfallen derselben.

Montierung von Thermoelementen für Messzwecke. — Hartmann & Braun in Frankfurt a. M.-Bockenheim. — D. R. P. 107515 (Zusatz zum Patente 106234).

Das durch Patent 106234 geschützte, aus mehreren Teilstücken bestehende und durch einen widerstandsfähigen Stab zusammengehaltene Schmelzstück ist zur Aufnahme einer grösseren Anzahl von Thermoelementen mit einer dieser Anzahl entsprechenden Menge von Kanälen versehen.

Verfahren zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrolytischem Wege. — Feodor Zürn in Berlin. — D. R. P. 107525.

Die Erze werden als Elektroden in einem aus einer Lösung von kohlensaurem oder karbaminsaurem Ammoniak bestehenden Bade der Einwirkung eines Wechselstromes unterworfen. Das metallische Platin wird hierdurch in verschiedene lösliche und unlösliche kohlensaure Salze übergeführt, die alsdann in Platinschwamm verwandelt oder sonst in beliebiger Weise weiter verarbeitet werden können.

Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Accumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 107725.



Fig. 43.

Die wirksame Masse liegt in Metalltrögen, die behufs besserer Stromabführung mit Querwänden *b* versehen sind. Am Boden jedes Troges ist zur Versteifung desselben eine Längsrippe *a* angebracht. Mit dieser liegt jeder Trog auf dem unter ihm stehenden auf. Hierdurch ist zwischen den einzelnen Trögen ein genügender Zwischenraum für den Zutritt des Elektrolyten zur wirksamen Masse geschaffen.

Sammlerelektroden aus Eisen. — Accumulatoren-Werke System Pollak in Frankfurt a. M. — D. R. P. 107727.

Die positive und die negative Elektrode werden durch Pressen von feuchtem Eisenpulver oder von Eisenverbindungen in Formen oder auf Kernen hergestellt, sodann ausgeglüht und schliesslich formiert. Das Eisenpulver oder die Eisenverbindungen können mit Salpetersäure oder andern Oxydationsmitteln angefeuchtet werden.

Verfahren zum Gerben unter Benutzung elektrischen Gleichstromes. — H. Zerenar in Berlin. — D. R. P. 107866.

Die Stromrichtung des zum Gerben von Häuten benutzten elektrischen Gleichstromes wird entsprechend dem wachsenden Widerstand periodisch umgekehrt. Der Strom ist stets senkrecht auf die Flächen der ausgespannten Häute gerichtet. Die Umkehr der Stromrichtung erfolgt höchstens vier Mal in der Minute. Durch diese Massnahme soll die Zersetzung der Gerbsäure in Gallussäure, welche bei der Benutzung von Gleichströmen eintritt, vermieden werden.

Gasabzugseinrichtung für elektrolytische Apparate mit wesentlich horizontal angeordneten Elektroden — Willy Bein in Berlin. — D. R. P. 107917.

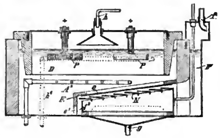


Fig. 44.

Die Einrichtung des elektrolytischen Apparates beruht auf übereinstimmender Grundlage mit dem in Patent 84547 beschriebenen Apparat. Sie zeigt das neue Merkmal, dass eine störungsfreie Ableitung sich entwickelnder Gase von jeder im Zellenunterteil befindlichen Elektrode bewerkstelligt wird, indem man die Elektroden durch einen schräg liegenden Rahmen überdeckt, welcher mit einem osmotisch durchlässigen Material, wie Asbest, Pergamentpapier u. s. w. belegt wird. Dieser Rahmen ist so gestaltet, dass die sich entwickelnden Gase völlig von dem die elektrischen Stromlinien enthaltenden Zellenraum abgeschlossen sind, während der Gang dieser Stromlinien durch die Einschaltung des Rahmens unbeeinflusst bleibt und die Flüssigkeit einen mechanisch ungehinderten Verkehr zwischen dem Raum unterhalb des Rahmens und demjenigen oberhalb desselben hat. In der Zeichnung sind *PP* die oberen, aus Kohle bestehenden Elektroden, die in die obere Schicht des Elektrolyten im Einsatz *D* eintauchen.

Der untere Rand von *D* bildet die obere Begrenzung der Mittelschichtzone, welche den grössten Teil der eigentlichen elektrolytischen Zelle A^1 einnimmt. Von dem Behälter A^1 ist die, die untere Elektrode *N* enthaltende Kammer A^2 durch den osmotischen Rahmen *E* abgesondert. Die aus irgend welchem geeigneten Material hergestellte Membran *e* bewirkt durch die schräge Unterfläche die Ablenkung der von unterhalb entwickelten Gase nach dem Abzugsschlot *F*, wo dieselben bei *f* abgesaugt werden. Die Ausschnitte e^1 am Rahmen *E* ermöglichen den Flüssigkeitsverkehr zwischen der Mittelschichtkammer A^1 und der gedeckten Kammer A^2.

Der mittelst des Apparates durchgeführte Betrieb während des Stromdurchganges erfolgt unter Aufrechterhaltung der Schichtenbildung derart, dass die zu zersetzende Elektrolytflüssigkeit behufs kontinuierlicher Ergänzung des Bades in der Mittelschichtkammer A^1 eingeführt wird, während die Ableitung der Produkte einerseits an dem Bodenauslass *g* unterhalb der unteren Elektrode *N* bezw. von der Kammer A^2 aus und andererseits durch die (Gas-) Ableitung *h* und h^1, welche in die Umgebung der oberen Elektroden *PP* eingesenkt ist, stattfindet.

Trockenelement mit Eisenchlorid als Depolarisator. — Anton Witzel in Wiesbaden. — D. R. P. 108153.

Die Kohlenelektrode ist mit einem Gemisch von Kohle und Braunstein, das mit Eisenchlorid getränkt

und mit einer durchlässigen Hülle, z. B. einem Gewebe eingeschlossen ist, umgehen. Die positive Elektrode aus Zinn, Eisen oder Zink wird, damit das Eisenchlorid bei offenem Stromkreise nicht auf diese einwirkt, durch eine als Diaphragma dienende Gypsschicht von der negativen Elektrode getrennt.

Verfahren zur Herstellung von Erdglühkörpern mit Hilfe der Elektrolyse. — Rudolf Langhans in Berlin. — D. R. P. 108296.

Zur Herstellung von Erdglühkörpern auf elektrolytischem Wege wird die Bildung des Erdüberzuges auf der Anode in Form eines organischsauren Erdsalzes bewirkt. Man verwendet beispielsweise als Elektrolyt eine wässerige Lösung von Thoriumammoniumoxalat und taucht die Platinanode möglichst zentral in einer zylindrischen Kathode von bedeutend grösserer Fläche ein. Die Anode überwindet sich beim Durchleiten des elektrischen Stromes mit dem genannten Ueberzug, der entweder direkt oder nach Behandeln mit Salpetersäure durch Glühen in das Oxyd übergeführt wird.

ALLGEMEINES.

Die Verzinkung auf kaltem, elektrolytischem Wege. Das königlich ungarische Staatswalzwerk in Zolyom-Brezo hat die kostspielige und wenig zweckdienliche Feuerverzinkung, die es für Rohre lange Zeit angewendet hat, aufgegeben und sich auf Verzinkung auf kaltem, elektrolytischem Wege unter Anwendung von Aluminium eingerichtet. Die Anlage arbeitet vorläufig mit 1000 Ampère Stromstärke und werden in drei Behältern Rohre in Normallängen bis 5 m von 1/8″ bis 9″, Bleche, Schrauben und Kleinzeug aufs Schönste und Tadelloseste verzinkt. Bei der Einrichtung wurden die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrotechnik und Elektrochemie verwertet und dadurch eine sehenswerte Anlage geschaffen. Bei Uebergabe der Anlage von Seite der Firma Paul Kollerich und Söhne in Budapest waren bereits über 2000 Stück Rohre verschiedener Dimensionen innen und aussen tadellos verzinkt worden, ohne dass die Anoden merklich dünner geworden wären. Wer den riesigen Verbrauch an Zink bei Verzinkung eines gleichen Quantums auf heissem Wege kennt, wird mit Recht von diesem Ergebnis überrascht sein.

Elektrolytisch gewonnene Doppelbleche. Während das elektrolytisch aus Bädern niedergeschlagene Metall, namentlich Kupfer, zwar sehr rein, aber auch sehr brüchig ist und erst durch Umschmelzen oder Walzen Zähigkeit gewinnt, lässt sich bei geeigneten Bedingungen ein ohne weiteres bearbeitetes Metall erhalten, und man kann sogar das ausgeschiedene Blech mit einem anderen Metall überziehen, was z. B. versilberte Kupferbleche ungemein billig herzustellen erlaubt. Nach einer Notiz in den »Mitteilungen des Verein deutscher Kupferschmiedes schlägt H. Becker auf einer mit Schwefelblumen bis zur Goldfarbe eingeriebenen hochpolierten versilberten Kupferplatte zunächst eine dünne Silberschicht nieder, spült in ganz verdünnter Salpetersäure und hängt die Platte mit der Silberschicht in ein Kupferbad. Bei richtiger Stromdichte und genügender Bewegung der Lösung erhält man ein versilbertes, geschmeidiges Kupferblech, welches mit der Hochglanzseite aufliegt und leicht abgenommen werden kann. Becker behauptet, dass sein Verfahren auch für andere Metalle brauchbar ist.

Füllmasse für Trockenelemente. Eine von B. Fischer (laut Breslauer Laboratorium-Bericht) untersuchte und berechnete Füllmasse, die sich für Klingelbatterien bewährt, hatte nach dem »Bayer. Ind.- und Gewerbebl.« folgende prozentige Zusammensetzung: Calciumchlorid kryst. $CaCl_2 + 6H_2O$ 30 pCt., Calciumchlorid granuliert 30 pCt., Ammoniumsulfat 15 pCt., Zinksulfat kryst., zu $SO_4 + 7H_2O$ 25 pCt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Herm. Dr. phil. Walter. Dozent der Chemie am Technikum Altenburg. **Repetitorium der Chemie für Techniker.** Mit eingedruckten Abbildungen. Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig.

Das vorliegende Werk zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass es in knapper und präziser Darstellung stets das Wichtigste hervorhebt, und dass alle nebensächlichen Thatsachen und theoretischen Streitfragen keine Erwähnung gefunden. Es ist nur das absolut Notwendige, dieses aber hinreichend erschöpfend wiedergegeben, und gerade darin liegt der Hauptvorzug des Werkes. Es wird dem Lehrenden für seinen Vortrag Anhaltspunkte gewähren, dem Lernenden dagegen sich bei seinem Studium nützlich erweisen; aber auch der Laie kann dasselbe als Nachschlagebuch mit Vorteil benutzen, und empfehlen wir dasselbe deshalb der Beachtung unserer Leser.

Weil, Dr. Th., dipl. Ingenieur. **Neuere Bogenlampen, deren Mechanismus und Anwendungsgebiete.** Leitfaden durch das Gebiet der modernen Bogenlampentechnik. In gemeinfasslicher Darstellung. Mit 120 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis broschiert Mk 3.50.

Die Firma **Franz Seiffert & Co.**, Maschinenfabrik, Berlin und Eberswalde, Spezialfabrik für Rohrleitungen für Hochdruck, technisches Bureau für Dampf- und Fabrikanlagen, versendet soeben ihr neues, durch äusserst gediegene Ausstattung sich auszeichnende Taschenbuch für Ingenieure und Elektrotechniker. Dasselbe enthält alle diejenigen Daten und Angaben, welche den vorgenannten Technikern bei ihren Arbeiten im Bureau und im Betriebe täglich vorkommen. Ganz speziell sind noch allgemeine Gesichtspunkte über die Ausführung von Hochdruckleitungen, welche in den modernen Anlagen je eine so grosse Rolle spielen, beigegeben; ebenso ein Aufsatz über die Verwendung von Kupferröhren zu Dampfleitungen nach Geh. Rat C. Reuleaux. Neben den Abhandlungen, Preis- und sonstigen Tabellen für den täglichen Gebrauch ist noch Papier zu Konstruktionszeichnungen, für Pausen, Chiffre-Notizen, sowie ein vollkommenes Notizbuch nebst Kalendarium in dem Taschenbuch enthalten, das somit allen Anforderungen gerecht wird, die an ein brauchbares Handbuch gestellt werden können. Dasselbe ist noch deshalb von besonderem Interesse, weil eine im Verein deutscher Ingenieure gebildete Kommission im Begriff ist, neue Normalien für Hochdruckleitungen aufzustellen. Exemplare des Buches sind durch die Polytechnische Buchhandlung, Berlin, Mohrenstr., zu beziehen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12. F. 12407. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12. K. 17359. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Josiah Wickliffe Kynaston, Oak Terrace Beech Street, Liverpool Engl. Vertr.: C. Fahlert & G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. A. 6715. Herstellung von Sammlerelektroden. — Akkumulatorenwerke, System Pollak, Aktiengesellschaft, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 253.

Kl. 21. B. 25429. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21. B. 25248. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Gemischen verschiedener Oxyde. — Wilh. Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21. S. 12584. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Otto Siedentopf, Berlin, Behrenstr. 53.

Kl. 21. A. 8572. Selbstthätiger Ausschalter für an die Elektroden des Betriebsstromes (Lichtleitung) angeschlossene elektrische Heizkörper bei Elektrolyt-Glühlicht. — Richard Adam, Friedenau bei Berlin, Saarstrasse 15.

Kl. 21. J. 5377. Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner, Stockholm, Vertr.: Ernst Liebing, Berlin, Oranienstr. 59.

Kl. 21. W. 14889. Selbstthätiger elektrolytischer Stromunterbrecher; Zus. z. Anm. W. 14730. — Dr. Arthur Wehnelt, Charlottenburg, Leibnizstr. 68.

Kl. 40. H. 23248. Elektrisch beheizter rotierender Schmelztiegel. — Francis Edward Hatch, Norway, Kreis Dickson, Staat Michigan, V. St. A., Vertr.: Carl O. Lange, Hamburg.

Kl. 40. E. 5710. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. Georg Eschellmann, Petersburg. Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 40. B. 25880. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Stoffen. — Paul Bergsoe, Kopenhagen; Vertr.: Meffert und Dr. Sell, Berlin, Dorotheenstr. 22.

Kl. 48. M. 17248. Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung. — Eduard Mies, Heidelberg.

Kl. 48. R. 13542. Verfahren zur elektrochemischen Metallfärbung. — Josef Rieder, Leipzig, Raufische Gasse 11.

Kl. 48. C. 8755. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl.; Zus. z. Anm. C. 8540. — »Columbus«, Elektrizitätsgesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Erteilungen.

Kl. 12. 111574. Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. W. Stelzer, Kol. Grunewald b. Berlin, Boothstr. 13.

Kl. 12. 111667. Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Bariumoxyd und Bariumsulfid im elektrischen Ofen. — Ch. Sch. Bradley, Avon and Ch. B. Jacobs, East Orange, V. St. A.; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 12. 111912. Verfahren zur Ausarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21. 111579. Verfahren zur Herstellung von Glühfäden für elektrische Lampen. — M. Boehm, Berlin, Georgenstr. 44.

Kl. 21. 111657. Thermosäule mit elektrischer Heizquelle. — Dr. L. Gottscho, Charlottenburg, Stuttgarterpl. 4.

Kl. 21. 111688. Verfahren zur Isolierung unterteilter Eisenteile u. dgl. von elektrischen Maschinen. — F. Lecoute, Herstal nächst Lüttich; Vertr.: C. Fehlert & G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21. 111899. Verfahren zur Herstellung von Glühlampenfäden. — F. Danner, Berlin, Spenerstr. 30.

Kl. 21. 111900. Verfahren zur Herstellung elektrisch leitender Beleuchtungskörper. — F. Dannert, Berlin, Spenerstr. 30.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21. 131639. Einsatzstern mit dreieckigem Querschnitt für galvanische Elemente. Elektrischer Gasfernzünder, G. m. b. H., Berlin. — E. 3765.

Kl. 21. 132436. Galvanisches Element, bei welchem durch Luftdruck die Elektrolyte aus einem Vorratsbehälter in das Batteriegefäss gepresst werden. »Hellas«, Aktiengesellschaft für automatische Sonnenschutzvorrichtungen, Berlin. — H. 12621.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. **Heft 5.** **1. August 1900.**

ÜBER ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

(Einige Bemerkungen an der Arbeit von Rud. v. Heuser.)*)

Von *Albrecht Heil* in Frankfurt a. M.

Der Gedanke, Elektrolyte ohne Elektroden und dennoch durch den elektrischen Strom zu zersetzen, ist meines Wissens neu; ob praktisch durchführbar, das möge durch nachstehende Zeilen erwogen werden.

Wird ein Leiter der Elektrizität an einem magnetischen Felde oder an einem Stromkreise vorbeigeführt oder umgekehrt, so entsteht in dem Leiter ein elektrischer Strom, welcher eine im voraus bestimmbare Stärke besitzt. Die Möglichkeit, auf diese Weise in einer Lösung (Elektrolyt) Elektrizität zu erzeugen, ist also anscheinend vorhanden, wenn auch Elektrolyte Leiter zweiter Ordnung sind, jedoch bei der Voraussetzung, dass dieselben wirklich Leiter sind.

Diese Aussicht führte Herrn v. Heuser auf die Idee, Elektrolyte ohne Elektroden zu zersetzen.

Zu diesem Zweck giebt er verschiedene Methoden an, die jedoch sämtlich auf dem von ihm zuerst angeführten Beispiel beruhen, die Ankerdrähte einer Dynamomaschine (diejenigen Drähte einer Dynamo, welche um den stromerzeugenden rotierenden Anker, Trommel etc. gewickelt sind) durch »hohle Drähte«, d. i. Röhren zu ersetzen. Diese mit einander verbundenen Röhren müssten natürlich Nichtleiter der Elektrizität sein und wären mit der betr. Flüssigkeit zu füllen.

Bei der Bewegung der gefüllten Röhren oder der Flüssigkeit zwischen den Magnetpolen müsste in denselben, nach obiger Voraussetzung, notwendigerweise Elektrizität entstehen.

Ich beschränke mich nun in meinen weiteren Ausführungen auf diese (von mir getaufte) »elektrolytische Hohldrahtdynamo«, weil dieselbe Betrachtungen am einfachsten gestattet und die Spezialkonstruktionen ja doch durchweg auf genau dem gleichen Prinzip beruhen.

Herr v. Heuser giebt jedoch zu, dass an eine praktische Ausführung einer solchen Maschine nicht zu denken sei, weil der Leitungswiderstand der Flüssigkeiten Metallen gegenüber zu gross wäre. Daher hat er sich solche Konstruktionen erdacht, welche einen grossen Querschnitt des Flüssigkeitsleiters gestatten. Doch auch bei grösserem Querschnitt der Flüssigkeiten dürften sich bei den bald erreichten Grenzen die Schwierigkeiten des Leitungswiderstandes ernstlich bemerkbar machen.

Ich erwähne hier beispielsweise, dass, wenn man den Leitungswiderstand des Quecksilbers zu 100 annimmt, derjenige von Eisen 13, von Aluminium 3,2, von Kupfer 1,8, von Silber 1,6 gross ist; dagegen hat Schwefelsäure, spez. Gewicht 1,1, bei 0° 18000, bei

*) s. diese Zeitschrift 1900. III. 51.

28° 9200, Salpetersäure, spez. Gewicht 1,36, bei 0° 26700, bei 30° 15300, Kupfervitriollösung, 8% $CuSO_4 + 5 H_2O$ in 100 Wasser gelöst, bei 14° 328000, Zinkvitriollösung, 60 $ZnSO_4$ in 100 Wasser gelöst, bei 10° 444000, bei 40° 132000, Kochsalzlösung, gesättigt, ungefähr wie Zinkvitriollösung bei 15° etc.

Da nach dem Ohm'schen Gesetze die Stromstärke der elektromotorischen Kraft direkt und der Summe des Widerstandes, welche der Strom im Erzeuger und in dem äusseren Stromkreise erfährt, umgekehrt proportional ist, die elektromotorische Kraft der Dynamo aber in verhältnismässig geringen Grenzen sich nur bewegen kann, so muss der etwa in dem flüssigen Leiter entstehende Strom, selbst bei den Spezialkonstruktionen der »elektrolytischen Hohldrahtdynamo«, eine so geringe Stärke bekommen, dass seine Grösse praktisch fast gleichbedeutend mit Null wäre.

Angenommen, es entstehe aber in den Hohldrähten (oder in den breiten Kanälen) wirklich ein Strom von zersetzungsfähiger Stärke, so müsste man sich doch ernstlicher fragen, wie ist der Verlauf desselben, und wie könnte demnach die Wirkung sein. Darüber sagt Herr v. Heuser Seite 53 letzter Absatz, links: »Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, wo die Ausscheidung der Zersetzungsprodukte aus dem Ionenzustande vor sich geht.

»Allgemein werden sich die Elektroden (welche ?) — v. H. will wohl sagen, die Stelle, welche die Elektroden vertreten soll — dort befinden, wo zwischen zwei Querschnitten des Elektrolyten die grösste Potentialdifferenz, zum mindesten aber eine elektromotorische Kraft in der Höhe der Zersetzungsspannung besteht.« (Die letzten Worte habe ich im Sinne v. Heuser's deutlicher gesagt.) Diese Zersetzungsspannung wäre z. B. da zu suchen, wo bei einem in sich geschlossenen Magneten die grösste Kraft herrscht. Die grösste Differenz befindet sich bei dem hufeisenformigen Magneten natürlich am Ende der Pole a b,



während c neutral ist. Könnte man die Pole a b vollkommen vereinigen, etwa so



dann wäre die Stelle zwischen a × b auch neutral, hingegen die grösste Differenz an den Stellen d e zu finden. In gleicher Weise würde sich die Differenz der geschlossenen Hohldrähte (oder Kanäle) bemerkbar machen.

Aber genau so, wie bei dem Magneten weder die neutralen Stellen, noch die magnetisch stärksten Stellen nicht scharf begrenzt sind und nicht scharf begrenzt sein können — genau gerade so können in dem flüssigen Leiter weder die neutralen Stellen, noch die zersetzungsfähige Potentialdifferenz scharf begrenzt sein. Eine elektrolytische Zersetzung kann aber nur dann vor sich geben, wenn, wie bei den bisher dafür bekannten Vorrichtungen, scharfe Uebergänge vorhanden sind. In dem elektrolytischen Bade (wässerig oder feuerflüssig) werden diese scharfen Uebergänge durch die Elektroden (Leiter erster Ordnung) in Verbindung mit dem Elektrolyten (Leiter zweiter Ordnung) hergestellt; und da komme ich nun auf die Kardinalfrage: sind die Leiter zweiter Ordnung wirkliche Leiter der Elektrizität im eigentlichen Sinne des Wortes »Leiter«?

Es ist lange darüber gestritten worden, ob ein Elektrolyt nur unter gleichzeitigem Transport der Ionen leiten könne, oder ob man ihm neben der elektrolytischen eine, wenn auch geringe, metallische Leitung zuschreiben könne und müsse.

Faraday war zu Beginn seiner grossen Untersuchungen eher geneigt, diese Frage bejahend zu beantworten, und Despretz sowie Foucault waren lange bemüht, das metallische Leitvermögen der Elektrolyte experimentell nachzuweisen.

Despretz konstruierte eine kleine Zersetzungszelle, die sich auf dem Objektivtischchen eines Mikroskopes befand und deren Elektroden durch feine Platindrähte gebildet waren. Diese Zersetzungszelle wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und ein äusserst schwacher Strom durch dieselbe geleitet. Verband er die beiden Elektroden mit einem empfindlichen Galvanometer, so beobachtete er eine Ablenkung der Magnetnadel. Der Strom ging also zweifellos durch das Wasser hindurch, und doch war absolut keine Gasentwickelung zu bemerken. Despretz zog auf Grund dieses Versuches den Schluss, dass das metallische Leitungsvermögen des Wassers und wässeriger Lösungen (Elektrolyte) erwiesen sei. — Damit war festgestellt, dass die Elektrolyte wirkliche Leiter seien.

Aber schon de la Rive erhob gegen diese Schlussfolgerung das Bedenken, dass

das Ausbleiben der Gasentwickelung keineswegs auf das Nichtvorhandensein einer Wasserzersetzung zu schliessen gestatte. Dass dieselbe angesichts der geringen Intensität des angewendeten Stromes eine geringfügige sein musste, liegt auf der Hand. Die kleinen Gasmengen konnten sich in dem Wasser ungesehen verlieren, auflösen etc., sie konnten auch durch das Platin occludiert sein. Jedenfalls musste erst das Nichtvorhandensein einer Polarisation (Ladung der Platinelektroden durch Gasaufnahme, wie bei einem Akkumulator) einwandsfrei erwiesen werden, ehe man den Schluss von Despretz für bündig halten konnte.

Van Breda und Logemann wiederholten den Versuch von Despretz und zwar mit dem gleichen Erfolge; auch sie erhielten einen deutlichen Ausschlag des Galvanometers, ohne dass sie bei der mikroskopischen Betrachtung der Elektrodendrähte auch nur die geringste Spur einer Gasentwickelung wahrnehmen konnten. Als sie aber die Stromquelle ausschalteten, so dass die Zersetzungszelle allein mit dem Galvanometer in Verbindung blieb, zeigte dieses einen nahezu gleich grossen, aber entgegengesetzten Ausschlag wie vorher. — Dadurch war die Polarisation, also auch die Ueberführung der Ionen zu den Elektroden erwiesen und somit festgestellt, dass in jedem Elektrolyt die Leitung der Elektrizität nur unter gleichzeitigem Transporte der Ionen zu den Elektroden stattfinden kann, dass wir mithin jedes Ion als den Träger einer bestimmten Elektrizitätsmenge betrachten müssen. Der Strom schafft die freien Ionen an die Grenzflächen (Elektroden) des Elektrolyten, wobei keinerlei chemische Arbeit zu leisten ist.

Es könnte nun auf den ersten Blick erscheinen, als ob die Stromleitung und die Elektrolyse sistiert werden müssten, sowie die ursprünglich freien Ionen aus der Lösung an deren Grenzflächen transportiert sind. Dem ist aber keineswegs so. Es wird sich vielmehr in dem Masse, als ursprünglich freie Ionen fortgeführt werden, eine neue Quantität Salz in freie Ionen zerlegen, diese werden ihrerseits an die Elektroden geführt, wodurch wieder eine neue Quantität des Elektrolyten zum Zerfalle der Ionen genötigt wird, und in dieser Weise wird sich der Prozess fortentwickeln, bis der Elektrolyt vollständig, oder doch wenigstens nahezu vollständig, zersetzt ist.

Die eigentliche chemische Arbeit bei der Elektrolyse wird erst geleistet, wenn die Ionen an den Elektroden, denen von der Stromquelle aus stets frische Elektrizität zuströmt, ihre elektrostatischen Ladungen abgeben und sich im elektrisch neutralen Zustande abscheiden.

Somit ist es bis zur gegenteiligen Beweisführung gänzlich ausgeschlossen, dass nach der Idee des Herrn v. Heuser Elektrolyte zersetzt werden können.

EIN PRIMAR WIE SEKUNDAR BENUTZBARES GALVANISCHES ELEMENT MIT ELEKTROLYTEN VON UNVERÄNDERLICHEM LEITUNGSVERMÖGEN.

Von *Ernst Waldemar Jungner.*

Viele Mängel der bisherigen primären wie sekundären Elemente lassen sich im allgemeinen darauf zurückführen, dass der Elektrolyt beim Durchgange des Stromes in Bezug auf chemische Zusammensetzung oder Konzentration Veränderungen erleidet.

Hieraus folgt auch, dass die Bestandteile des Elektrolyten wie die der wirksamen Masse der Elektroden in ihrem Aggregatzustande verändert werden. Der Bleiakkumulator, sowie auch das Lalande'sche sekundäre Element (Kupferoxyd und Eisenoxydhydrat in Alkali) bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme nur insofern, als der Elektrolyt allerdings der chemischen Beschaffenheit nach nicht verändert wird, wohl aber in Bezug auf Konzentration und Volumen. Das in dem ersteren Falle in dem Bleisulfat befindliche Radikal (SO_4) wie das eine im letzteren Falle im Eisenoxydhydrat ($Fe(OH)_3$) befindliche Hydroxydradikal (OH) bilden beim Durchgang des Stromes den Bestandteil bald eines flüssigen, bald eines festen Stoffes. Eine Aenderung

des Elektrolyten ist auch bei Cailletets und Colleardaus Gaskompressionselement mit Platinelektroden vorhanden.

Die vorliegende Anordnung bezweckt demgegenüber, ein Primär- bezw. Sekundärelement zu schaffen, in welchem der Elektrolyt sich weder in seiner Zusammensetzung noch in seiner Konzentration ändert. Hiernach wird der Elektrolyt nur die Rolle eines Leiters zwischen den Elektroden spielen, und es braucht, da er ja nicht zersetzt wird, nur eine verhältnismässig geringe Menge desselben in das Element gefüllt zu werden.

Um den angegebenen Zweck zu erreichen, ist es erforderlich, dass der Elektrolyt bei der Elektrolyse nur die Bestandteile des Lösungsmittels, des Wassers, abscheidet und wieder aufnimmt, dass die wirksame Masse beim Durchgang des Stromes den Sauerstoff (oder das Hydroxyd) direkt aufnimmt oder abgiebt und dass der Stromleiter, welcher die wirksame Masse erforderlichenfalls trägt, nicht angegriffen wird.

Die vorliegende Anordnung gründet sich daher auf die einfache Uebertragung des Sauerstoffes (oder des Hydroxyds) von der wirksamen Masse der einen Elektrode auf auf die der anderen.

Jedes in Wasser lösliche Hydrat irgend eines Metalles, dessen Metallradikal Wasser zerlegt, kann als Elektrolyt benutzt werden. Es eignet sich hierzu z. B. ein Alkalihydrat (Kali, Natron).

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Kalihydrat finden bekanntlich folgende Reaktionen statt:

$$\begin{matrix} KOH \\ KOH \end{matrix} = \left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. + \left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right.$$

$$\left\{ \begin{matrix} K \\ K \end{matrix} \right. + \left\{ \begin{matrix} HOH \\ HOH \end{matrix} \right. = 2\ KOH + H_2$$

$$\left\{ \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \right. = H_2O + O.$$

Man ersieht hieraus, dass die chemische Zusammensetzung des Elektrolyten unverändert bleibt, und dass das Ergebnis eine einfacbe Zersetzung und Wiederbildung von Wasser ist.

Als wirksame Masse sind verwendbar in dem Elektrolyten unlösliche, nicht Wasserstoff frei machende, fein zerteilte (chemisch oder elektrolytisch gefällte) Metalle, deren Hydroxydverbindungen in dem Elektrolyten nicht bestehen können, d. h. von dem Elektrolyten in Oxyd und Wasser zersetzt werden, oder Sauerstoffverbindungen von solchen Metallen.

Benutzt man z. B. an der einen Elektrode fein zerteiltes Kupfer (Cu), an der anderen Kupferoxyd (CuO), so entstebt beim Entladen folgende Reaktion:

$$2\ CuO + 2\ KOH + 2\ Cu = \\ Cu_2O + K_2O + 2\ CuOH.$$

K_2O nimmt 1 Molekül Wasser auf und bildet damit 2 KOH, wogegen 2 CuOH, das in Alkali nicht beständig ist, 1 Molekül Wasser abgiebt und in $Cu_2O + H_2O$ zerlegt wird. Die ganze Reaktion ist mithin folgende:

$$2\ CuO + 2\ KOH + 2\ Cu = \\ Cu_2O + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Hieraus ersieht man, dass der Elektrolyt nicbt die geringste Veränderung seiner chemischen Zusammensetzung, seiner Konzentration oder seines Volumens erleidet.

Als Träger der wirksamen Masse eignen sich besonders Nickel oder Kupfer oder im allgemeinen solche Metalle, deren Sauerstoffverbindungen in Alkali unlöslich sind.

Ein dem Vorstehenden entsprechendes Element kann folgendermassen aufgebaut sein. Die positive Elektrode enthält in einem Netz aus Nickeldraht eine poröse Masse, bestehend aus einem, mit einem Bindemittel versetzten, pulverförmigen Silbersuperoxyd (sogenanntes »ozonisiertes« Silber). Das Netz ist mit einem darin eingeflochtenen Leitungsdraht zur Ableitung des Stromes versehen. Die negative Elektrode bildet ein Kupfernetz, in das fein zerteiltes Kupfer gepresst und das im übrigen wie die obengenannte Elektrode hergestellt ist. Die einzelnen Elektroden werden in einem Ebonitgefäss abwechselnd nebeneinander gestellt und durch dünne, mit Alkalilösung angefeuchtete Asbestpapierlagen getrennt.

Die Ableitungsdrähte der gleichartigen Elektroden werden miteinander verbunden und mit Polklemmen versehen. Die Oeffnung des Gefässes wird mit einer geeigneten steinartigen Masse bedeckt, welche mit einem Loch für den Abzug von Gasen versehen ist. Die Gasentwickelung kann jedoch nur bei Ueberladung vorkommen. Das Loch wird durch einen Pfropfen aus Kautschuk und dergl. geschlossen.

Bei Entladung des so zusammengesetzten Elements entstehen folgende Reaktionen:

$$Ag_2O_2 + 2\ KOH + 2\ Cu = \\ Ag_2O + K_2O + 2\ CuOH \\ K_2O + H_2O = 2\ KOH \\ 2\ CuOH = Cu_2O + H_2O$$

oder zusammengezogen:

$$Ag_2O_2 + 2\ KOH + 2\ Cu = \\ Ag_2O + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Die elektromotoriscbe Kraft entspricht hier

0,93 Volt. Ist noch Cu vorhanden für Reaktion des Silberoxyds, so ensteht folgende Reaktion:

$$Ag_2O + 2\ KOH + 2\ Cu =$$
$$Ag_2 + 2\ KOH + Cu_2O.$$

Diese Reaktion erzeugt eine elektromotorische Kraft von 0,65 bis 0,7 Volt.

Leitet man nach der Entladung einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch das Element, so finden die oben genannten Reaktionen in umgekehrter Reihenfolge statt:

$$2\ Ag + 2\ KOH + Cu_2O =$$
$$2\ AgOH + K_2O + 2\ Cu$$
$$K_2O + H_2O = 2\ KOH$$
$$2\ AgOH = Ag_2O + H_2O$$

oder zusammengezogen:

$$2\ Ag + 2\ KOH + Cu_2O =$$
$$Ag_2O + 2\ KOH + 2\ Cu$$

und darauf:

$$Ag_2O + 2\ KOH + Cu_2O =$$
$$Ag_2O_2 + KOH + 2\ Cu.$$

Man ersieht hieraus, dass der Elektrolyt in keiner Beziehung verändert wird, und dass das Endergebnis des Stromdurchganges eine einfache Sauerstoffüberführung zwischen den wirksamen Massen ist.

Es ist klar, dass, wenn man einer der wirksamen Massen, z. B. der negativen, ein Metalloxydhydrat bezw. Metalloxydulbydrat, z. B. Fe $(OH)_3$, das in Alkali bestehen kann, zusetzt, die positive mit der entsprechenden Menge Hydrat eines Metalles mit denselben Eigenschaften, z. B. Mn $(OH)_4$ (ManganSuperoxydhydrat), zu versehen ist, damit nicht beim Durchgange des Stromes an dem anderen Pol die entsprechende Menge Hydroxyd (ein Hydroxydradikal) ohne Aufnahme ausgeschieden wird.

Beim Hinzusetzen der oben genannten Hydroxydverbindungen zu den wirksamen Massen entsteht folgende Reaktion:

$$Fe\ (OH)_2 + KOH + M_n\ (OH)_4 =$$
$$Fe\ (OH)_3 + KOH + Mn\ (OH)_3.$$

Beim Laden entstehen offenbar entgegengesetzte Reaktionen.

Man sieht, dass auch hier der Elektrolyt unverändert bleibt, und dass beim Durchgange des Stromes nur eine einfache Hydroxydübertragung von der einen Elektrode nach der andern stattfindet.

Um die Vorzüge und Eigenschaften des hier beschriebenen Sammlers näher zu erläutern, sei Folgendes erwähnt:

Der Sammler liefert eine elektrische Energie von 40 bis 50 Wattstunden pro Kilogramm Totalgewicht und erzeugt hierbei einen Strom von 5 bis 10 Watt pro Kilogramm. Das geringe Gewicht des Sammlers ist zum Teil eine Folge des geringeren Gebrauchs an Erregerflüssigkeit, zum Teil eine Folge davon, dass die Masseträger leicht hergestellt sind. Das Gewicht des Sammlers ist somit, da auch das Sammlergefäss aus leichtem Stoff hergestellt ist, überwiegend von der wirksamen Masse abhängig. Da sich nur eine dünne Flüssigkeitsschicht zwischen den Elektroden befindet, so wird überdies der innere Widerstand des Sammlers verringert.

Infolge der geringen Volumenveränderungen der wirksamen Massen wird der Zusammenhang derselben durch das Laden und Entladen weniger gestört; die Elektroden haben also eine längere Lebensdauer.

Da keine Nebenreaktionen in diesem Sammler vorkommen können, und auch keine Möglichkeit anderweitiger lokaler chemischer Reaktionen in demselben vorliegt, lasst sich der Sammler nahezu beliebig lange ohne Kapazitätverlust aufbewahren.

Der Sammler erleidet endlich keine Schädigung durch unterbrochene, zu starke oder zu weit getriebene Ladungen oder Entladungen oder durch lange Ruhepausen; er ist ausserdem gänzlich unempfindlich gegen Feuchtigkeit, Temperaturverhältnisse und dergl. und erfordert im ganzen nur wenig Wartung und Beaufsichtigung.

ÜBER DIE AUFFINDUNG DER IONISATION ZUSAMMENGESETZTER LÖSUNGEN VON GEGEBENER KONZENTRATION UND DAS ENTGEGENGESETZTE PROBLEM.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Im Jahre 1895[1]) beschrieb ich in einem Aufsatz eine Methode zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion in der gleichen verdünnten wässrigen Lösung. Die beschriebene Methode wurde am Studium komplexer Lösungen, welche durch Mischung

[1]) Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 101, 1895—96: siehe auch Phil. Mag. (5), 41, 276, 1896 und Trans. Roy. Soc. Can. (2), 2, sec. 3, 65, 1896—97.

von einfachen Lösungen bekannter Konzentration gebildet worden waren, entwickelt. Selbst wenn die komplexen Lösungen nicht auf diesem Weg gebildet worden sind, sondern sozusagen durch Addition bekannter Mengen der Elektrolyten zu einer bekannten Wassermenge hergestellt worden waren, können sie immer als durch Mischung einfacher Lösungen gebildet gedacht werden; und im Gebrauchsfall, in welchem die Lösungen so verdünnt sind, dass bei Bildung derselben durch Mischung keine Volumveränderung eingetreten sein würde, können die Konzentrationen der einfachen Lösungen aus dem Gemisch, aus welchem die gegebene komplexe Lösung gebildet sein kann, leicht bestimmt werden. Nur eine einfache Abänderung der Methode macht sie in solchen direkten Fällen anwendbar; und wenn so abgeändert, findet man, dass ihre Anwendung sowohl weniger Daten in Rücksicht auf die Leitungsfähigkeit einfacher Lösungen der enthaltenen Elektrolyten erfordert, als auch weniger Fehlerquellen unterworfen ist als in ihrer alten Form. Auch abgeändert findet man sie leicht umgekehrt anwendbar, zur Bestimmung der Konzentration, welche solche komplexe Lösungen haben müssen, damit sie irgend einen gegebenen möglichen Ionisationszustand haben können.

Bei vorliegendem Aufsatz wünsche ich, diese veränderte Form der Methode zu beschreiben und festzustellen, wie sie bei Bestimmung der Konzentration benutzt werden kann. Und ich nehme diese Gelegenheit wahr, sie mit zwei anderen Methoden zu vergleichen, welche kürzlich angewendet worden sind zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten für Lösungen des gleichen Grades der Komplexität.

Bestimmung der Ionisation bei gegebener Konzentration.

Es wurde in den oben citierten Aufsätzen gezeigt, dass, wenn man annehmen kann, dass 1. die zwei Elektrolyten in einer komplexen Lösung bestimmte Teile oder Regionen der Lösung einnehmen, 2. das Gesetz des kinetischen Gleichgewichts sowohl auf diese einzelnen Regionen als auch auf das ganze Volumen der Lösung anwendbar ist, 3. die Konzentration der Ionen jedes Elektrolyten in seiner eigenen Region bei gegebener Temperatur blos von der Verdünnung des Elektrolyten in seiner Region, in gleicher Weise wie im Falle der einfachen Lösung desselben Elektrolyten, abhängt, die Beziehungen zwischen den Ionisationskoeffizienten, den Beträgen der vorhandenen Elektrolyten und den Verdünnungen, welche in ihren gedachten Regionen als bestehend angenommen werden müssen, durch vier Gleichungen ausgedrückt werden können. Bezeichnen wir die Elektrolyten mit 1 und 2, die ihnen entsprechenden Konzentrationen (in Gramm-Aequivalenten pro Liter) der Lösung mit N_1 und N_2, ihre Ionisationskoeffizienten mit a_1 und a_2 und ihre regionalen Verdünnungen (in Litern pro Gramm-Aequivalent) mit V_1 und V_2, erhalten diese Gleichungen die Form:

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_1}{V_2} \quad . \quad . \quad (1)$$

$$N_1 \cdot V_1 + N_2 \cdot V_2 = 1 \quad . \quad . \quad (2)$$

$$\frac{a_1}{V_1} = f_1 (V_1) \quad . \quad (3)$$

$$\frac{a_2}{V_2} = f_2 (V_2) \quad . \quad (4)$$

wobei die Funktionen f_1 und f_2 bestimmbar sind vermittelst genügend ausgedehnter Beobachtungen an der Leitfähigkeit einfacher Lösungen von 1, resp. 2.

Die erste Gleichung ist gegeben durch das Gesetz des kinetischen Gleichgewichts. Sie kann folgendermassen ausgedrückt werden: Die regionalen ionischen Konzentrationen der 2 Elektrolyten, d. h. die Zahl ihrer freien Gramm-Ionen pro Volumeinheit ihrer zugehörigen Regionen, sind gleich. Die zweite stellt fest, dass das Volumen der Lösung gleich ist der Summe der Volumina der Regionen von den zugehörigen Elektrolyten. Die dritte und vierte bestätigt, dass die regionalen ionischen Konzentrationen Funktionen der zugehörigen regionalen Verdünnungen sind.

Da f_1 und f_2 sehr komplexe Funktionen sind, konnten diese Gleichungen nicht algebraisch gelöst werden, selbst wenn die Funktionen bekannt waren. Sie können indessen graphisch gelöst werden, ohne thatsächlich zu bestimmen, was die Funktionen sind.

Zu diesem Zweck finden wir, ausgehend von Leitfähigkeits-Beobachtungen, gemacht an einfachen Lösungen von 1, respektive 2, korrespondierende Werte von Verdünnung und ionischer Konzentration für eine genügende Zahl jeglicher Lösungen und Verdünnung. Ionische Konzentrationskurven wurden entworfen, d. h. Kurven mit Verdünnungen als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen. Um genaue Werte von Ionisationskoeffizienten für die komplexen Lösungen zu erhalten, müssen diese Kurven genau gezogen

werden. Sie haben, sehr roh ausgedrückt, die Gestalt rechtwinkliger Hyperbeln und auf diese Weise sowohl bei grosser Verdünnung als auch bei grosser Konzentration nur schwache Biegung, während sie bei mässiger Verdünnung sehr starke Biegung haben. Deshalb ist es beim Arbeiten mit Lösungen bei mässiger Verdünnung nötig, eine beträchtliche Zahl korrespondierender Werte von Verdünnung und ionischer Konzentration zu haben, um die Kurven genau zu ziehen. Wenn nur wenige zulässig sind, ist es ratsam, zuerst eine Konzentration — ionische Konzentrationskurve — zu ziehen, d. h. eine solche, die Konzentrationen von Lösungen als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen hat. Da die Verdünnung Ion - Konzentrationskurven einigermassen rechtwinkligen Hyperbeln gleichen, haben die Konzentrationen ionische Konzentrationskurven — im Vergleich schwache Krümmung und führen so leicht zu Interpolation. Wenn die Konzentrationen in Verdünnungen umgewandelt werden können, die aus diesen Kurven erhaltenen korrespondierenden Werte von Konzentration und ionischer Konzentration gebraucht werden, um die aus den wenigen zulässigen Beobachtungen erhaltenen Werte auszudehnen. In einigen Fällen kann auch Kohlrausch's[1]) Beobachtung benutzt werden, nämlich, dass die durch Entwerfen äquivalenter Leitfähigkeit gegen lineare Konzentration (d. h. die Kubikwurzel der Konzentration) erhaltenen Kurven für einwertige Salze, in weitem Spielraum, in Wirklichkeit rechtwinklig sind.

Die Verdünnung Ion - Konzentrationskurven für die einfachen Lösungen (Kurve A für Elektrolyten 1, B für 2, in untenstehender Figur) löst sich die Aufgabe von selbst in der Auffindung zweier Punkte, je eines Punktes, für jede Kurve, die nach Gleichung 1 dieselbe Abscisse haben und Ordinaten, die die Bedingung von Gleichung 2 befriedigen. Die kann natürlich durch Untersuchung geschehen, aber genauer und gewöhnlich schneller durch eine oder andere von mehreren graphischen Prozessen.

Man ziehe eine neue Kurve C (Fig. 45) mit den gleichen Abscissen wie A und B, aber mit Ordinaten gleich der Summe von N_1 mal den Ordinaten von A und N_2 mal den Ordinaten von B. Dann ziehe man die gerade Linie FG parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in der Distanzeinheit davon (ich nehme der Einfachheit halber an, dass die Verdünnungen und ionischen Konzentrationen auf die Skaleneinheit entworfen worden sind). FG schneidet C in G. Durch G ziehe man die gerade Linie G J parallel der Axe der Verdünnungen, wodurch A und B in J resp. H geschnitten werden. J und H sind die gesuchten Punkte.

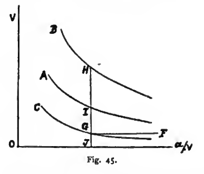


Fig. 45.

Denn sie haben dieselben Abscissen OJ und ihre Ordinaten JH und HJ sind so, dass

$$N_1 \cdot IJ + N_2 \cdot HJ = GT = 1$$

Ferner:

$$a_1 = OJ \cdot IJ \text{ und } a_2 = OJ \cdot HJ$$

Da Gleichung 2 geschrieben werden kann

$$V_1 + \frac{N_2}{N_1} V_2 = \frac{1}{N_1},$$

so können wir folgendermassen fortfahren

Ziehe eine neue Kurve D (Fig. 46) mit den gleichen Abscissen von A und B, aber mit Ordinaten, gleich der Summe der

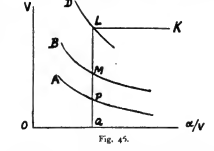


Fig. 46.

Ordinaten von A und N_2/N_1 mal den Ordinaten von B. Ziehe KL parallel der ionischen Konzentrationsaxe und in einer Entfernung $1/N_1$ davon. KL schneide D in L. Ziehe LQ parallel der Verdünnungsaxe und schneide A und B in P resp. M. P und M sind die 2 gesuchten Punkte, denn sie haben dieselbe Abscisse OQ, und ihre Ordinaten PQ und MQ sind derart, dass

[1]) Wied. Ann., 26, 201, 1885.

$$PQ + \frac{N_2}{N_1} MQ = LQ = \frac{1}{N_1}.$$

Ferner:

$$a_1 = OQ \cdot PQ \text{ und } a_2 = OQ \cdot MQ.$$

Ziehe eine neue Kurve E (Fig. 47), die die gleiche Abscisse wie A und B hat, aber mit Ordinaten gleich N_2/N_1 mal den Ordinaten von B. Ziehe RS parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in einer Entfernung von $1/(2N_1)$ davon. Findet

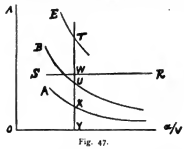


Fig. 47.

man durch Untersuchung der Linie TY parallel der Axe von Verdünnungen, von welcher das Stück TX, zwischen den Kurven A und E durch RS in 2 Teile geteilt wird, so ist W der Punkt der Zweiteilung. TY schneide B in U. X und U sind die gesuchten Punkte. Denn sie haben dieselbe Abscisse OY, und ihre Ordinaten, XY und UY, sind derart, dass

$$XY + \frac{N_2}{N_1} UY = 2\, WG = \frac{1}{N_1}$$

Ferner:

$$a_1 = OY \cdot XY$$
$$a_2 = OY \cdot UY.$$

Die 2. und 3. dieser Methoden erfordern weniger arithmetische Arbeit und sind weniger Fehlern ausgesetzt als die 1. und die 2., erfordern nicht den Vorgang der Untersuchung, welcher bei der 3. nötig ist. Die 2. ist deshalb die zufriedenstellendste.

Aber die begrenzte Fläche von gleichlaufendem Papier giebt häufig der 3. einen praktischen Vorteil.

Nur solche Teile der Kurven A, B, C, D, E müssen, wie durch Untersuchung gesehen werden kann, natürlich dem vorliegenden Zweck entsprechend gezogen werden.

Bestimmung der Konzentration, wenn die erforderliche Ionisation gegeben ist.

Die Bestimmung der Konzentration, welche einer komplexen Lösung gegeben sein muss, in der Absicht, dass sie irgend einen erforderlichen Ionisationszustand haben kann, ist von Wichtigkeit als Erleichterung zur Führung der Untersuchung, die auf der Dissociationstheorie der Elektrolyse beruht.

Es ist für die Bestimmung der Konzentration, welche die Lösung in Rücksicht auf die 2 Elektrolyten haben muss, nicht genügend, dass die erforderlichen Ionisationskoeffizienten a_1 und a_2 gegeben sein sollen, weil sie nicht unabhängig sind. Für einen gegebenen Wert von a_1 hat die regionale ionische Konzentration des Elektrolyten 1 einen bestimmten Wert, welcher gefunden werden kann durch Entwerfen einer Kurve für einfache Lösungen von A, mit Ionisationskoeffizienten als Ordinaten und ionische Konzentrationen als Abscissen. Die regionale ionische Konzentration des Elektrolyten 2 muss nach Gleichung 1 dieselbe sein wie die des Elektrolyten 1, und da sie auf diese Weise bestimmt wird, kann der Ionisationskoeffizient a_2 nur einen Wert haben, der gefunden werden kann mit Hilfe einer Ionisationskoeffizient-Ionische Konzentrationskurve für den Elektrolyten 2. Ist so irgend eine der Mengen a_1, a_2 und die gewöhnliche reginale ionische Konzentration, welche natürlich gleich der totalen ionischen Konzentration derganzen Lösung ist, gegeben, können die andern gefunden werden, wenn wir genügende Daten bezüglich der Leitfähigkeit einfacher Lösungen haben.

Selbst wenn nur das Verhältnis der Ionisationskoffiezienten gegeben ist, wird der Ionisationszustand in manchen Fällen vollkommen bestimmt.

Denn da

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_2}{V_2},$$

haben wir

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{V_1}{V_2},$$

und die Verdünnung - ionische Konzentrationskurven sind häufig derartig gestaltet, dass ein gegebener Wert von V_1/V_2 einem begrenzten Wert von V_1 und V_2, welcher durch Untersuchung der Kurven gefunden werden kann, entspricht.

Irgend eine Thatsache in Verbindung mit dem Ionisationszustand ist deshalb nötig, wenn die Konzentration der Lösung vollständig bestimmt weren soll. Dies mag sein die Konzentration mit Rücksicht auf einen der Elektrolyten, oder das Verhältnis der Konzentrationen mit Rücksicht auf beide, oder die totale Konzentration, oder irgend eine derartige Funktion (die Leitfähigkeit

beispielsweise) der Konzentrationen mit Rücksicht auf beide. Wenn der Ionisationszustand nicht völlig gegeben ist, ist natürlich eine ergänzende Thatsache erforderlich.

1. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und die Konzentration mit Rücksicht auf einen Elektrolyten: zu finden die Konzentration mit Rücksicht auf den andern —

A und B (Fig. 47), die Verdünnungionische Konzentrationskurven, OY und N_1 seien gegeben, so haben wir nur N_2/N_1 zu finden, um N_2 zu bestimmen. Von Y ziehe YT parallel der Verdünnungsaxe und schneide A und B in X, resp. U. Ziehe die Linie RS parallel der Axe der ionischen Konzentrationen und in der Entfernung 1 davon ($2\ N_1$). RS schneide YT in W. Ziehe WT aus gleich XW. Dann wird TY/UY der Wert von N_2/N_1 sein. (Die Kurve E in Fig. 47 ist natürlich nicht erforderlich.)

2. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und das Verhältnis der Konzentrationen mit Rücksicht auf die 2 Elektrolyten: zu finden die Konzentrationen —

Wie zuvor ist PY (Fig. 47) gegeben. Von Y ziehe YT parallel der Verdünnungsaxe in einer solchen Länge, dass TY/UY gleich ist dem gegebenen Verhältnis der Konzentrationen N_2/N_1. Teile YT in W in 2 Teile. Dann ist:

$$WY = \frac{1}{2N_1} \text{ und } N_1 = \frac{1}{2WY}$$

N_2 kann deshalb gefunden werden.

3. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand und die totale Konzentration ($N_1 + N_2$) oder die Differenz der Konzentrationen ($N_1 - N_2$): zu finden N_1 und N_2.

Da der Ionisationszustand gegeben ist, sind nicht nur a_1 und a_2 bekannt, sondern auch die totale ionische Konzentration $a_1\ N_1 + a_2\ N_2$, welche gleich ist der beiden Elektrolyten gemeinsamen regionalen ionischen Konzentration. N_1 und N_2 können also bestimmt werden.

4. Gegeben der erforderliche Ionisationszustand in einer Lösung, welche eine gegebene Leitfähigkeit haben soll: zu finden die Konzentrationen N_1 und N_2.

Wie in 3 sind a_1, a_2 und $a_1\ N_1 + a_2\ N_2$ bekannt. Die Leitfähigkeit wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$K = a_1\ N_1\ \mu_{\infty 1} + \alpha_2\ N_2\ \mu_{\infty 2},$$

wobei die μ_∞ die äquivalenten Leitfähigkeiten bis zur unendlichen Verdünnung in einfachen Lösungen von 1 und 2 vorstellen und so bekannt sind. N_1 und N_2 können deshalb bestimmt werden.

Andere Methoden zur Bestimmung der Ionisation für komplexe Lösungen.

Schrader[1]) hat versucht, die Ionisationskoeffizienten für 2 Elektrolyten enthaltende Lösungen zu bestimmen durch eine Kombination von Beobachtungen ihrer Leitfähigkeit und ihrer Elektrolyse. Der Ausdruck der Dissociationstheorie für die Leitfähigkeit solcher Lösung mag in die Form gebracht werden:

$$K = a_1\ N_1\ \mu_{\infty 1}\left(1 + \frac{a_2\ N_2\ \mu_{\infty 2}}{a_1\ N_1\ \mu_{\infty 1}}\right) = a_2\ N_2\ \mu_{\infty 2}\left(1 + \frac{a_1\ N_1\ \mu_{\infty 1}}{a_2\ N_2\ \mu_{\infty 2}}\right)$$

Da $a_1\ N_1$ und $a_2\ N_2$ die Werte von Grammäquivalenten dissociierter Moleküle von 1 resp. 2 in der Volumeinheit der Lösung sind, und $\mu_{\infty 1}$ und $\mu_{\infty 2}$ die entsprechenden äquivalenten Leitfähigkeiten von einfachen Lösungen 1 und 2 bei unendlicher Verdünnung, mögen sie in genügend verdünnten Lösungen, ob einfach oder komplex, betrachtet werden gleich der Geschwindigkeit eines jeden Ions gegenüber dem andern, von 1 resp. 2 mögen die Menge $a_2\ N_2\ \mu_\infty\ /\ a_1\ N_1\ \mu_{\infty 1}$ als das Verhältnis betrachtet werden von der Zahl Grammionen von 2 und, die während der Elektrolyse an den zugeeigneten Elektroden ausgeschieden werden. Dieses Verhältnis bestimmt Schrader durch elektrolytische Beobachtungen. Nennen wir es x, so haben wir

$$a_1 = \frac{k}{N_1\ \mu_{\infty 1}\ (1 + x)}$$

$$a_2 = \frac{kx}{N_2\ \mu_{\infty 2}\ (1 + x)}$$

Die auf diesem Wege erlangten Werte von Ionisationskoeffizienten sind nicht allein durch den in der Messung der Leitfähigkeit bedingten Fehler berührt, sondern durch den in elektrolytischen Bestimmungen liegenden ernsteren Fehler. Sie können daher nicht auf einen hohen Grad von Genauigkeit Anspruch machen.

[1]) Zur Elektrolyse von Gemischen. Inaug.-Diss. Berlin 1897.

Während Schrader den Ionisationskoeffizienten für Lösungen, enthaltend Kaliumchlorid, -jodid und -hydroxyd und Kupfersulfat und gewisse Schlüsse aus ihren relativen Grössen in jedem Falle bestimmte, machte er keinen Versuch, die erlangten Werte zu bestätigen. Sie können natürlich nicht geprüft werden durch Verwendung zur Berechnung von Leitfähigkeit der Lösungen oder der Resultate ihrer Elektrolyse; denn diese sind als Thatsachen bei ihrer Bestimmung verwendet worden. Aber sie können durch Vergleich mit den durch oben beschriebene Methode gegebenen Werten bestätigt werden. Denn die durch diese Methode gegebenen Werte haben festgestellt die Bestätigung ihrer Anwendung zur Berechnung der Leitfähigkeit [1]), Resultate der Elektrolyse [2]), des Gesetzes des Gefrierpunkts [3]), des spezifischen Gewichtes und anderer physikalischen [4]) Eigenschaften von komplexen Lösungen, in allen Fällen in welchen der Vergleich gemacht worden ist; ausgenommen im Falle der Schraderschen Lösungen, enthaltend Kupfersulfat und Schwefelsäure, wobei kleine Zweifel bestehen, dass Schwefelsäure gebildet war. Im Falle der Schraderschen Lösungen von Kaliumjodid und -chlorid ist gezeigt worden, dass seine Beobachtungen über Leitfähigkeit und seine elektrolytischen Beobachtungen mit der Berechnung übereinstimmen, obwohl sie nicht genügend genau sind, um diese zu beweisen. Wir können so gut die von Schrader elektrolytisch bestimmten Ionisationskoeffizienten bestätigen durch Vergleich mit den nach obiger Methode erhaltenen.

Ich habe demgemäss die Koeffizienten der 4 von ihm geprüften Lösungen bestimmt, und sie sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Bei Bestimmung derselben habe ich Kohlrauschs Beobachtungen der Leitfähigkeit von einfachen Lösungen verwendet und als äquivalente Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung nicht Kohlrauschs neueste Bestimmungen sondern die von Schrader angewendeten benutzt. Da Schrader die Temperatur, bei welcher er seine Beobachtungen machte, nicht angiebt, mag angenommen werden, er habe sie bei gewöhnlicher Laboratoriumstemperatur ausgeführt, welche nicht weit entfernt ist von Kohlrauschs Temperatur von 18° C.

Konzentration (gr.-äqu. per L.) mit Rücksicht auf		Ionisationskoeffizienten					
		Schraders		Meine		Differenz pro 100	
KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl	KJ	KCl
.02595	.02571	.857	.868	.915	.897	—6.3	—3.2
.03442	.04748	.866	.892	.886	.866	—2.3	+3.0
.03074	.06176	.861	.857	.879	.860	—2.0	—0.3
.01992	.03720	.819	.901	.907	.890	—9.7	+1.2

Man kann so ersehen, dass Schraders Koeffizienten von den meinigen durch verschiedene Beträge bis 40 pCt. nach aufwärts differieren, die in den meisten Fällen kleiner, aber in einigen grösser sind. Es würde so festgestellt sein, dass, während meine Koeffizienten in allen Fällen für das Jodid grösser sind als für das Chlorid, die von Schrader in 3 von 4 Fällen für das Chlorid grösser sind als für das Jodid.

Kay [1]) hat kürzlich eine Annäherungsmethode verwendet, beruhend auf einer vorher von Arrhenius angewendeten. Als erste Annäherung wurden die Ionisationskoeffizienten der zwei Elektrolyten als die gleichen angenommen, als sie sein würden in einfachen Lösungen von einer Konzentration gleich der totalen Konzentration der komplexen Lösung. Die totale Konzentration der Ionen der komplexen Lösung

[1]) Mac Gregor: Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 101, 1895—96.
Mc Intosch: Ibid. 9, 120, 1895—96.
Archibald: Ibid. 9, 291 and 307, 1897—98, and Trans. Roy. Soc. Can. (2), 3, sec. 3, 69, 1897—98.
Mc Kay: Trans. N. S. Inst. Sci., 9, 321 and 348, 1897—98.
Barnes: Ibid. 10, 49, 1898—99.
[2]) Mac Gregor: Trans. Roy. Soc. Can. (2), 4, sec. 3, 117, 1898—99.
[3]) Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci., 10, 33, 1898—99.
[4]) Mac Gregor: Ibid. 9, 219 1896—97.
Archibald: Ibid. 9, 335, 1897—98.
Barnes: loc. cit.

[1]) Proc. R. S. Edin., 22, 502, 1898—99.

(gleich den regionalen ionischen Konzentrationen der betreffenden Elektrolyten) wurde dann berechnet und gab einen ersten Annäherungswert für die regionale ionische Konzentration. Aus Kurven entworfen mit Ionisationskoeffizienten von einfachen Lösungen als Ordinaten und ionischen Konzentrationen der gleichen Lösungen als Abscissen wurden die Werte der Ionisationskoeffizienten entsprechend der ersten Annäherung an die regionale ionische Konzentration abgelesen und zweite Annäherungen an die verlangten Ionisationskoeffizienten gebildet. Berechnung der zweiten Annäherung an die totale ionische Konzentration und eine Wiederholung des obigen Vorgangs gab eine dritte Annäherung an die Ionisationskoeffizienten. Durch Behandlung von Lösungen, enthaltend Schwefelsäure und ein neutrales Sulfat fand er, dass im allgemeinen die zweite Annäherung so nahe an der ersten war, dass eine dritte unnötig wurde; und er scheint gefunden zu haben, dass die dritte in keinem Falle wesentlich von der zweiten abwich.

Da in dem Falle der Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion die Veränderung der Ionisation mit der Verdünnung im allgemeinen nicht sehr verschieden ist, besteht bei dieser Methode die Aussicht, sehr annähernd genaue Resultate zu geben. Auf dem Versuchswege habe ich einige Bestimmungen gemacht für Lösungen, enthaltend Zink- und Kaliumsulfat, mit Verwendung von Kohlrauschs Angaben von Leitfähigkeit. Das Resultat wird in der folgenden Tabelle gezeigt, in welcher Zinksulfat durch 1, Kaliumsulfat durch 2, die Konzentration in Grammäquivalenten per Liter durch N und der Ionisationskoeffizient durch a ausgedrückt ist.

N_1	N_2	Nach Kays Methode.								Nach der meinigen	
		1. annähernd.		2. annähernd.		3. annähernd.		4. annähernd.			
		a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2	a_1	a_2
.01	.03	.509	.799	.469	.807	.470	.808	—	—	.469	.807
.01	.04	.457	.759	.407	.766	.408	.762	—	—	.404	.777
.002	.2	.342	.658	.281	.658	.282	.658	—	—	.280	.659
.2	.002	.342	.658	.341	.712	.341	.712	—	—	.341	.712
.4	.1	.276	.583	.259	.636	.269	.637	.260	.636	.256	.639

Obige Tabelle zeigt, dass für Lösungen, auf welche sie angewendet wird, die nach Kays Methode gegebenen Koeffizienten sehr nahe mit den von mir gegebenen übereinstimmen, da die Differenzen in keinem Falle grösser als ein wenig über 1 Prozent in den meisten Fällen einen kleinen Bruchteil von 1 Prozent betragen. Es ist sicher bemerkenswert, dass in den Fällen, wo eine Differenz besteht, die 2. Annäherungswerte nach Kays Methode im allgemeinen weniger abweichend von den meinigen sind als die durch höhere Annäherungen gegebenen.

Wenn Kays Methode bedeutend weniger Arbeit als die meinige voraussetzt, würde es der Mühe wert sein, einen ausgedehnteren Vergleich auszuführen, um ihre Vertrauenswürdigkeit zu bestimmen.

Aber nach meiner Methode ist nach wenig Uebung die Ersparnis an Arbeit so klein, dass solch ein Vergleich ein unnötiger. In Fällen, bei denen entweder die annähernden Angaben eine Bestimmung der genauen Werte der Ionisationskoeffizienten nicht zulassen oder nur annähernde Werte gewünscht werden, können genügend gute Werte erhalten werden, mit einigermassen weniger Zweifel mit Verwendung von Kays Methode. Aber in Fällen, bei denen genaue Werte gewünscht werden und ihnen genügend genaue Angaben zugeben sind, ist die exaktere Methode vorzuziehen, ungeachtet der wenig grösseren Arbeit, die sie voraussetzt.

SPEISEVORRICHTUNG FÜR ELEKTROLYTISCHE ZERSETZUNGSAPPARATE.

Von *Raul Girouard.*

Vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate oder für sonstige Behälter, in welchen sich elektrische Vorgänge vollziehen, die es geboten erscheinen lassen, das Abfliessen von elektrischer Energie infolge Flüssigkeitskontaktes zwischen dem Inhalte des Behälters und dem Inhalte eines Vorratsbehälters zu verhüten. Gleichzeitig bezweckt die neue Speisevorrichtung, eine möglichst gleichmässige Zufuhr von Flüssigkeit zu erzielen. Mit Rücksicht hierauf erscheint die

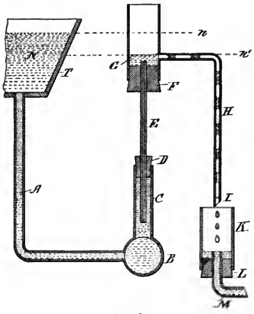


Fig. 48.

Anwendung der neuen Speisevorrichtung insbesondere in Verbindung mit dem in der Patentschrift 87676 beschriebenen Carmichael'schen elektrolytischen Zersetzungsapparat zweckmässig.

Durch die vorliegende Erfindung wird nun der erstrebte Zweck ohne Anwendung bewegter Konstruktionsteile erreicht. Gleichzeitig gestattet die den Gegenstand der Erfindung bildende Einrichtung, die Menge der zugeführten Flüssigkeit in bequemer Weise zu regeln.

Auf der beiliegenden Zeichnung ist ein Speiseapparat dargestellt, welcher das Wesen der vorliegenden Erfindung veranschaulicht. T ist ein Vorratsbehälter, welcher den Vorrat an Flüssigkeit N enthält, die in einen Apparat, wie z. B. von derjenigen Form, welche in dem vorerwähnten Patent von Carmichael beschrieben ist, überführt werden soll. Das Niveau der Flüssigkeit N in dem Vorratsbehälter T wird annähernd konstant erhalten, entweder durch ein Schwimmerventil, oder durch einen Ueberlauf, in welchem letzteren Falle die Flüssigkeit in den Vorratsbehälter dauernd im Ueberschuss zugeführt wird. Aus dem Vorratsbehälter ist nun die Flüssigkeit in einen Einfülltrichter K überzuführen, welcher

durch ein Rohr M mit dem elektrolytischen oder einem anderen Apparat (in der Zeichnung nicht dargestellt) in Verbindung steht.

Damit die Flüssigkeit N dem Einfulltrichter K periodisch in kleinen Mengen zugeführt wird, ist der den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende Speiseapparat zwischen dem Vorratsbehälter T und dem Einfülltrichter K eingeschaltet. Das Rohr A fuhrt von dem Boden des Vorratsbehälters T zu einem Hauptverteiler B, welcher aus einem Rohr von geigneter Länge, von dem in Abständen Steigerohre C abzweigen, gebildet sein kann. Die Zahl der von dem Hauptverteiler B abzweigenden Steigerohre C entspricht dabei der Zahl der Einfülltrichter K. Der Hauptverteiler ist in der Zeichnung nur im Querschnitt dargestellt, da ein Apparat mit einer Mehrzahl von Steigerohren nur eine Vervielfachung des einfachen, im Querschnitt dargestellten Apparates bildet. Die obere Mündung des Steigerohres C ist mit einem Stopfen D verschlossen, der eine Durchbohrung besitzt, in welcher eine Kapillare E eingesetzt ist. Die Kapillare E sitzt einerseits lose genug in der Durchborung des Stopfens D, um darin leicht auf- und abbewegt werden zu können, andererseits aber wiederum fest genug, um unter normalen Bedingungen an ihrem Orte festgehalten zu werden. Das obere Ende der Kapillare E durchsetzt den Boden eines Speisegefässes G. Dieses Speisegefäss G kann aus einem kurzen Rohrstutzen bestehen, der an seinem unteren Ende durch einen Stopfen F, dessen Durchbohrung von der Kapillare E durchsetzt wird, verschlossen ist. Aus dem Speisebehälter G führt ein Rohr H nach dem Einfülltrichter K. Die Mündung I des Rohres H befindet sich gerade über der oberen Oeffnung des Einfülltrichters K. Der Einfülltrichter K kann in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, dass man ein Rohrstück an seinem unteren Ende mit einem durchbohrten Stopfen L verschliesst in dessen Durchbohrung, das Rohr M eingesetzt ist.

Der Speisebehälter G wird in eine Stellung gebracht, in welcher, wie auf der Zeichnung dargestellt, das obere Ende der Kapillare E und die Mündung des Rohres H sich unterhalb des Niveaus der Flüssigkeit N in dem Vorratsbehälter T befinden. Wenn der Auslass I des Rohres H geschlossen wäre, so würde die Flüssigkeit in dem Speisebehälter G bald in demselben Niveau einstehen, wie die Flüssigkeit in dem Vorratsbehälter. Dieses Niveau ist auf der Zeichnung durch die punktierte Linie n angedeutet. Da jedoch der Auslass I offen ist und das Kapillarrohr H hinreichend weit ist, um alle Flüssigkeit, welche durch die Kapillare E in den Speisebehälter G eintreten kann, frei abzuführen, so erniedrigt der Widerstand, welchen die enge Bohrung der Kapillare E der Bewegung der Flüssigkeit entgegensetzt, das Niveau der Flüssigkeit in dem Speisebehälter G etwa bis zu der punktierten Linie n¹, so dass in der Praxis die Oeffnung des Speisebehälters G, welche nach der Röhre H führt, mehr als hinreichend ist, um die Flüssigkeit abzuführen. Infolge dessen wird diese Oeffnung des Speisebehälters G niemals völlig von der Flüssigkeit bedeckt sein. In der That könnte ohne Beeinträchtigung der Wirkungsweise der Speisebehälter G eine Höhe besitzen, die nicht grösser wäre als die Dicke der Röhre H. Für die Herstellung ist es jedoch einfacher, dem Speisebehälter etwas grössere Dimensionen zu geben, wie es auf der Zeichnung angedeutet ist. Die Anwendung der Kapillare vermindert den Druck, unter welchem die Flüssigkeit dem Speisehälter zugeführt wird. Man kann daher durch eine entsprechende Einstellung der Höhe der oberen Mündungsöffnung der Kapillare in dem Speisebehälter der Weite der Bohrung Rechnung tragen. Die Einstellung der Kapillare erfolgt durch Verschiebung in dem Stopfen D. Die bei der dargestellten Konstruktion gewählte Anordnung der Kapillare E schützt dieselbe dabei gleichzeitig gegen störende äussere Einflüsse, wie z. B. das Eindringen eines Fremdkörpers in dieselbe, und sichert auf diese Weise eine dauernde Betriebsfähigkeit des Speisebehälters. Der Durchtritt der Flüssigkeit durch die Kapillare E ist so langsam, dass die Auslassöffnung I des Rohres H nur eine Reihe einzelner Tropfen abgiebt, welche nach einander in den Speisetrichter K fallen. Auf diese Weise wird auf automatischem Wege eine Isolierung der dem Speisetrichter K zugeführten Flüssigkeit von der Flüssigkeitsmasse in dem Vorratsbehälter erzielt.

Die Kapillare wird zweckmässig aus Glas hergestellt. Sofern es dabei Schwierigkeit macht, Röhren von gleichmässiger Bohrung zu erhalten, schneidet man sie auf solche Länge zurecht, dass sie bei Anstellung eines Versuches dieselbe Durchtrittsmenge ergeben, wie ein Normalrohr, wenn die Flüssigkeit unter dem gleichen Druck hindurchgeschickt wird.

Der Zweck des Kapillarrohres ist, den Flüssigkeitsstrom von dem Vorratsbehälter zu drosseln. Dieser Zweck wird durch den grösseren Reibungswiderstand erzielt, welchen

die enge Bohrung eines Kapillarrohres der Flüssigkeitsbewegung entgegensetzt. Wird die Länge der Drosselrohre vergrössert, so kann man durch die Wahl einer entsprechend weiteren Bohrung denselben Effekt erreichen. Es empfiehlt sich aber, die Drosselröhren so eng zu wählen, dass sie ein wirkliches Kapillarrohr darstellen. Dabei können selbstverständlich Röhren, welche in anderer Hinsicht die Bezeichnung Kapillarröhren nicht verdienen, als vollkommener Ersatz für eigentliche Kapillarröhren dienen.

REFERATE.

Ein Ladungs-Indicator für Akkumulatoren.
(Amerikan Electrician, Vol. XII. No. 5. 219.)

Bisweilen ist es ausserordentlich wünschenswert, eine einfache und genaue Methode zu haben, die in jedem Augenblick das Stadium der Ladung oder Entladung eines Akkumulators anzeigt. Bis zu einem gewissen Grade wird dies durch die Farbe der Platten angezeigt. Für den Endzustand der Ladung oder Entladung leistet das Voltmeter gute Dienste; es lässt aber nicht die Zwischenstadien erkennen. Das einzige praktische Mittel, diese letzteren anzuzeigen, scheint die Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Elektrolytes zu sein. Hydrometer

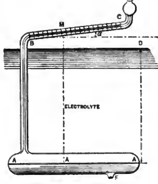


Fig. 49.

werden für diesen Zweck sehr viel angewandt, doch sind sie am Boden des Gefässes wenig empfindlich, während sie in den oberen Schichten des Elektrolyten falsche Resultate geben, da die Dichtigkeit des Elektrolyten in diesen Schichten sich sehr ändert und auch in verschiedenen Tiefen keineswegs gleichförmig ist. Im »Centralblatt für Akkumulatoren und Elementenkunde« schlägt Bellati, Professor an der Ingenieur-Schule zu Padua, die Anwendung eines einfachen Apparates vor, der sich auf das wohlbekannte Prinzip stützt, dass, wenn 2 in verschiedenen Gefässen befindliche Flüssigkeiten mit einander in Verbindung stehen, das Gewicht der über der trennenden Fläche stehenden Flüssigkeiten zu ihrer Dichtigkeit im umgekehrten Verhältnis stehen. In Fig. 49 bezeichnet die durch D gezogene Linie die Oberfläche des Elektrolyten; A, A, A ist eine Glasrohre, die durch eine Oeffnung F auf der Unterseite mit dem Elektrolyten in Verbindung steht. An der oberen Seite befindet sich ein nicht ganz rechtwinklig gebogenes Cappillarröhrchen, A B C. Dieses Röhrchen ist mit Petroleum gefüllt, das leichter als der Elektrolyt ist und sich nicht mit ihm mischt. Die horizontale Linie A, A ist die Trennungsfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Petroleum. Dann übt eine Flüssigkeitssäule des Elektrolyten von der Höhe D A denselben Druck aus, wie eine Flüssigkeitssäule des Petroleums von der Höhe MA, so dass bei einem Wechsel der Dichtigkeit des Elektrolyten die Höhe MA sich ändert. Der Teil BC der Glasröhre ist mit einer Skala versehen, auf der der Stand M des Petroleums abgelesen werden kann. Diese Skala kann so gewählt werden, dass ihre beiden Endpunkte einer vollen Ladung resp. Entladung entsprechen, während der dazwischenliegende Teil in Ampère-Stunden eingeteilt werden kann.

Positive Elektrodenplatten für Stromsammler.
(Elektrol. Rdsch. 1900. 14. 144.)

H. Strecker in Köln will bei positiven Hartmasseplatten eine Verminderung des Gewichtes herbeiführen und die Ursache zur Krümmung beseitigen. Hierzu erhalten die Platten eine besondere Bauart. Der innere Teil der Platte, welcher schlechter ausgenutzt wird als der beinahe allein für die Stromlieferung wirksame Randteil kommt in Wegfall. Die Platte hat dann an dieser Stelle einen runden, ovalen oder eckigen Ausschnitt, welcher durch einen Hartbleirahmen eingefasst wird. Dieser weist in dem äusseren, der Masse zugekehrten Umfange eine Nute auf, mit welcher er die Masse fasst und hält, während er andernteils durch die Masse selbst in seiner Lage gehalten wird. Der ringförmig oder sonstwie gestaltete Hartbleirahmen besteht ausserdem aus zwei Teilen, welche nicht ganz dicht aneinander stossen, so dass sie einer Ausdehnung der Masse nachgeben können. Durch die Anbringung des Ringes wird der Teil der wirksamen Masse beseitigt, der nur totes Gewicht ist und der hauptsächlich zu Krümmungen neigt. Nebenbei wird noch Raum für den Elek-

trolyten gewonnen und eine bessere Zirkulation desselben ermöglicht.

Um derartige Ringe anbringen zu können, ist ein ganz besonderes Verfahren erforderlich. Dieses Verfahren muss ermöglichen, die wirksame Masse beim Schmieren möglichst trocken einzutragen und ohne nachfolgenden Trockenprozess die Platte möglichst bald zu formieren, da bei der üblichen Methode der nassen Schmierung und nachherigen unumgänglichen Trocknung im Ofen die wirksame Masse im Rahmen schwindet und schlottert, sodass die Ringe in diesem Falle aus der Rohplatte herausfallen und die Platte bei ihrer geringen Haltbarkeit vor der Härtung in Schwefelsäure zerbröckeln würde. Ein solches Verfahren ist weiter unten beschrieben und eignet sich besonders hierzu Glätte, deren alleinige Verwendung für positive Platten bisher nicht üblich war, dazu dichte und harte Platten erhalten wurden, welche ihrer geringen Porosität wegen keine genügende Kapazität besassen und ausserdem schon in der Formation krumm wurden. Man verwendete für die positiven Platten entweder ausschliesslich Mennige oder ein Gemisch von Mennige und Bleiglätte, für die negativen Platten ein Gemisch von Mennige und Glätte.

Vergolden von Messingteilen. (Uhlands techn. Rdsch. 1900. 19.)

Auf Messing, als auf ein elektropositives Metall, kann man auf billige Weise ein elektronegatives Metall wie Gold niederschlagen, und zwar aus den verdünnten Lösungen der Salze. Der »Werkm.-Ztg.« zufolge ist dieser Niederschlag sehr dünn, jedoch festhaltend; die nachstehend angegebenen Mengenverhältnisse müssen ziemlich genau innegehalten werden, sonst wird der Niederschlag ungleichmässig und fleckig. Man löst in $^3/_4$ l Wasser 5 g phosphorsaures Natron und 3 g Aetzkali, ebenso in $^1/_4$ l Wasser 1 g Goldchlorid und 16 g Cyankalium. Beide Lösungen vermischt man gut und bringt die Mischung zum Kochen, worauf man die zu vergoldenden Messinggegenstände eintaucht. Der Goldgehalt der Mischung lässt sich fast vollständig ausnutzen. Will die Lösung nicht mehr gut vergolden, so setzt man etwas Cyankalium hinzu und benutzt sie zum Vergolden der Gegenstände, die dann noch einmal in einer frischen Lösung vergoldet werden können.

Ueber elektrolytische Einlagen in Gesteinen und anderen Mineralien. Dr. E. Reinerdes. (Uhlands techn. Rdsch. 1900. 20.)

Es ist dem Kunstmaler Ferdinand Eppler in Berlin zu danken, dass das Verfahren jetzt zur fabrikmässigen Verwertung reif ist. In das mit Einlagen zu versehende Gestein oder sonstige Material werden mit Hilfe geeigneter Säuren oder eines Sandstrahlgebläses die einzulegenden Konturen bis zu der gewünschten Tiefe herausgehoben. Der Grund der entstandenen Vertiefungen wird galvanisch leitend gemacht und sodann in einem, das einzulegende Metall in Lösung enthaltenden galvanoplastischen Bade so lange Metall darauf niedergeschlagen, bis die Vertiefungen ausgefüllt sind. Zum Schluss wird die ganze Oberfläche poliert und die Einlage, wenn gewünscht, mit Ciselierung oder Gravierung versehen. Die Festigkeit des Haftens der Metalleinlagen im Grundmaterial ist eine sehr bedeutende und bewirkt, wie Versuche bewiesen haben, bei gewaltsamer Herauslösung der Einlagen eine teilweise Zerstörung des Grundmaterials. Der Grund dafür liegt in dem Umstand, dass das Metall der Einlagen mit dem Grundmaterial förmlich verwachsen ist und sich den feinsten Poren und Unebenheiten der Vertiefungen absolut dicht anschliesst. Die ornamentale Wirkung der Metalleinlagen in Achat, Marmor, Granit, Glas, Perlmutter u. a. ist, besonders bei monumentalen und architektonischen Arbeiten, eine sehr schöne. Die elektrolytische Anstalt in Ludwigshafen, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, deren technischer Direktor Kunstmaler Eppler ist, beabsichtigt, das besprochene Verfahren zu verwerten, und hat zu diesem Zweck auch in Berlin ein Versuchslaboratorium eingerichtet.

Verwendung elektrischer Bäder bei Bleivergiftungen. (Elektrot. Anz. 1900. 33. 1058.)

Es ist schon wiederholt berichtet worden, dass man gegen Bleivergiftungen elektrische Bäder mit Erfolg in Anwendung gebracht hat. In Bezug auf diesen Gegenstand ist zu erwähnen, dass vor Kurzem eine Zusammenkunft von Aerzten und anderen Autoritäten in Trentham (England) stattgefunden hat. Ein Redner sprach über die Erfahrungen, welche man im Krankenhaus Saint-Barthélemy in London mit elektrischer Behandlung gemacht habe. Bei gewissen Kranken mit kräftiger Konstitution seien vom Beginn der elektrischen Behandlung an Besserungen beobachtet worden, die Versuche müssten jedoch noch 3 bis 6 Monate fortgesetzt werden, um eine vollständige Heilung, welche man bestimmt erwartet, zu erzielen. Es herrsche die Ansicht vor, dass die elektrische Behandlung als zwecklos oder wenigstens als nicht sehr wirksam bei Bleivergiftungen zu betrachten ist. Die elektrischen Bäder seien für die Entfernung des Bleies, Quecksilbers oder anderer im menschlichen Körper vorhandenen Metalle empfohlen worden, aber die Behandlung bei Lähmung und das Austreiben des Metalles aus dem Körper seien zwei ganz verschiedene und von einander unabhängige Sachen. Die Wirkung der elektrischen Behandlung besteht darin, die Nerven und Muskeln anzuregen und eine normale Blutzirkulation wieder herzustellen. Dr. Lewis-Jones setzt auseinander, dass bei der elektrischen Behandlung von Lähmungen infolge Bleivergiftung im Hospital Saint-Barthélemy warme Bäder Verwendung finden, wobei der Patient den Vorderarm und die Hand in das Bad eintaucht, so dass der Strom durch das Wasser und die betreffenden Gliedmassen fliesst.

Zur Verwendung kommt Wechselstrom mit einer Spannung von 12 bis 16 Volt.

Ueber Elektrolytkupfer. Sherard Cowper-Coles. (L'Industrie Electrochimique 1900. IV. 10.)

Vor zwanzig Jahren erzeugte man etwa 15 bis 20 t Elektrolytkupfer pro Woche; im Jahre 1882 betrug die wöchentliche Produktion der Swansea-Werke allein bereits 60 t; im Jahre 1890 stieg die Gesamtproduktion auf 280—300 t pro Woche; jetzt beträgt sie infolge der Neuerrichtung von Elektrolytkupferwerken in Amerika, England, Frankreich und Deutschland 3000 t. Es ist selbstverständlich, dass diese erhöhte Produktionsziffer Verbesserungen im Verfahren zu danken ist. Man sucht die Stromdichte möglichst hoch zu halten, um mit dem geringst möglichen Kapital auszukommen. Man ist dazu gelangt, indem man den Elektrolyten bewegt, ihn reinigt und ferner die geeignetste Zusammensetzung wählt. So macht heute die gleichzeitig behandelte Kupfermenge das 15fache der täglichen Produktion aus, während früher, beispielsweise vor 10 Jahren, das 75—100fache in Behandlung stand.

Um das elektrolytisch niedergeschlagene Kupfer zu verbessern, hat Elmore Reibsteine, Dumoulin Polster aus Schaffellen benützt, zum Zwecke, den Niederschlag durch Druck konsistenter zu machen. Cowper-Coles versetzt nun die Kathode in rasche Rotation und wendet keines der vorgenannten mechanischen Mittel an. Die Reibung zwischen dem niedergeschlagenen Material und dem Elektrolyten giebt dem Niederschlag ein dichtes Gefüge und eine glatte Oberfläche, wobei verhindert wird, dass Gasblasen oder Verunreinigungen haften bleiben; sie werden vielmehr einfach weggeschleudert. Die angewendete Stromdichte betrug 2000 A per Quadratmeter, die Umfangsgeschwindigkeit der rotierenden Kathode im Mittel 2,5 m.

PATENT-BESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung wirksamer Massen für elektrische Sammler. — Arthur Heinemann in Berlin. — D. R. P. 107726.

Bleioxyde werden behufs Herstellung einer fest zusammenhaltenden Masse mit Lösungen ätherischer Oele aus der Pflanzenfamilie der Cupressineae, Cupuliferae und Abietineae zu einem knetbaren Teige innig gemischt und in die stromleitenden Träger eingestrichen. Nach dem Trocknen werden die Platten in der üblichen Weise formiert.

Quecksilberkontakte für schnelle Ausserbetriebssetzung einzelner Zellen von elektrischen Sammlerbatterien. — Ferdinand Faber in Elberfeld. — D. R. P. 107728. (Zusatz zum Patente 103045.)

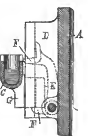


Fig. 50.

Die Feststellung des Quecksilberbeckens *C* erfolgt nicht an einer besonderen Wand (Patent 103045), sondern am Sammlergefäss *A* selbst. Zu diesem Zweck sind an letzterem Gleitrippen *D* vorgesehen, um welche entsprechend gestaltete, um Quecksilberbecken *C* angeordnete Ansätze *G* greifen. In den Gleitrippen gelagerte Winkelhebel *E* sind mit Ansätzen *F* versehen, die sich gegen die Ansätze *G* des Quecksilberbeckens C legen und dieses in seiner jeweiligen Stellung halten.

Apparat zur Elektrolyse von Salzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — Albert Tomlinson Wright in Liverpool. — D. R. P. 108127. (Zusatz zum Patente 102774.)

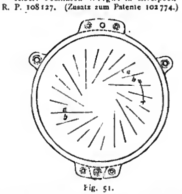


Fig. 51.

Es hat sich herausgestellt, dass bei der Anordnung der Rippen in radialer Richtung, wie im Hauptpatent angegeben, ein so starkes Aufstauen des Quecksilbers vor sich geht, dass es, der Centrifugalkraft folgend, am Rande des äusseren Gefässes aufsteigt. Es ist nicht vorteilhaft, diesen Uebelstand etwa durch Verringerung der Höhe der Rippen zu beseitigen, da hier-

mit die Durchmischung des Quecksilbers geringer und ungleichmässig würde. Ordnet man die Rippen, wie in der Zeichnung dargestellt ist, derart an, dass sie von der radialen Richtung im Sinne der Drehrichtung des Gefässes etwas abweichen, so erhält man einerseits eine gute Durchmischung des Amalgams und des Quecksilbers, während man andererseits eine einen kräftigen, doch nicht allzu heftigen Wellenschlag verursachende Bewegung des Quecksilbers von innen nach aussen erreicht.

Zwischen den Rippen *a* können noch kurze Rippen *b* angeordnet sein, welche dann vorteilhaft gleichfalls im Sinne der Drehrichtung geneigt sind.

Sammlerelektrode. — Franz Heimel in Wien. — D. R. P. 108167.



Fig. 52.

Die wirksame Masse *b* ist auf beiden Seiten von dünnen Bleiblechen *a* bedeckt. Die Lochung der Elektrode erfolgt abwechselnd auf beiden Seiten und erstreckt sich tief in die wirksame Masse hinein. Hierdurch wird neben guter Umspülung der wirksamen Masse durch den Elektrolyten ein dauernder Zusammenhang zwischen Masse und den den Strom ableitenden Bleiblechen erreicht. Den sich bildenden Gasen ist ein bequemerer Abzug aus den durch die Lochung dichter gewordenen Masseschichten in der Nähe der Bleibleche durch die weniger dichten Massestege möglich.

Galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisator zulassendem Verschluss. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, in Berlin. — D. R. P. 108252.

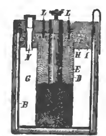


Fig. 53.

Der Batterieraum *G* mit der Zinkelektrode *B* und der Kohlenelektrode *D* ist durch eine Asphaltschicht *H* gegen den mit Reisspren gefüllten Raum *I* abgeschlossen. Die sich im Batterieraum *G* bildenden Gase entweichen durch den Depolarisator *E* hindurch in den Raum *I* und gelangen durch die Röhrchen *L* ins Freie. Das Einfüllen des Elektrolyten geschieht durch das Rohr N. Die Anordnung gestattet eine beständige Auflockerung der depolarisierenden Masse durch die diese durchziehenden Absaugsgase und gleichseitig einen flüssigkeitsdichten Verschluss der Batterie.

Verfahren zur Herstellung gelochter Bleielektroden durch Prägen. — Carl Tiefenthal jr., Karl Meyer und Friedrich Neblung in Velbert, Rheinland. — D. R. P. 108377.

Die zwischen den Abstreichplatten *f* und *g* liegende Elektrodenplatte *a* wird beim Niedergehen des Stempels

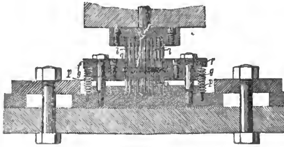


Fig. 54.

gleichzeitig von beiden Seiten durch die Stifte *l* und *i* mit Vertiefungen versehen. Die Druckfedern *p*, welche beim Niedergehen des Stempels zusammengedrückt werden, dehnen sich beim Hochgehen desselben wieder aus und entfernen so die Elektrodenplatte von den unteren Pressstiften *i*.

Verfahren zur elektrischen Darstellung von Ozon. — Albert Verley in Courbevoie bei Paris. — D. R. P. 108376.

Das Verfahren, Ozon durch Schwingungen höherer Frequenz zu erzeugen, besteht darin, dass man einen zu dem Ozonisator *O* parallel geschalteten Kondensator *C* anwendet. Ausgeführt wurde das Verfahren unter Anwendung der besonderen Anordnung, dass der Kondensator *C* parallel zum Ozonisierungsapparat *O* bei gleichseitiger Einschaltung einer Funkenstrecke *a b* zwischen Kondensator *c* und Ozonisator *O* geschaltet ist. *T* ist ein Transformator mit den Polklemmen *P P*. Hierdurch wird erreicht, dass die elektrische Energie

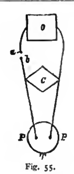
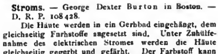


Fig. 55.

möglichst wenig äussere, als Wärmeentwickelung sich kundgebende Arbeit, dagegen möglichst viel in Ozonbildung resultierende Arbeit verrichtet.

Verfahren zum Gerben und Färben von Häuten und Fellen unter Benutzung des elektrischen



Stroms. — George Dexter Burton in Boston. — D. R. P. 108428.

Die Häute werden in ein Gerbbad eingehängt, dem gleichzeitig Farbstoffe zugesetzt sind. Unter Zuhülfenahme des elektrischen Stromes werden die Häute gleichzeitig gegerbt und gefärbt. Der Farbstoff kann auch erst nach erfolgter Gerbung dem Farbbad zugesetzt werden.

Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien. — Henry Blumenberg jr. in Wakefield, V. St. A. — D. R. P. 108448.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus einem Chlorat und einem Bisulfat eines Alkalimetalles. Dieselbe liefert eine gute depolarisierende Wirkung, erhöht die elektromotorische Kraft und verringert, da freie Schwefelsäure in ihr nicht vorhanden ist, den Zinkverbrauch.

Elektrolytischer Elektrizitätszähler. — Charles Orme Bastian in London. — D. R. P. 108408.

Die Elektroden werden ohne Durchlöcherung der Wandungen des Gefässes von oben in den Elekrolyten eingeführt. Um die Elektroden möglichst dicht aneinander zu befestigen und doch zur Vermeidung eines Kurzschlusses sicher von einander zu trennen, sind die

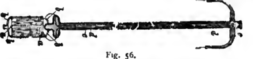


Fig. 56.

beiden Platinelektroden gekittet oder auf andere Weise an die Rippen *a* eines Gestelles *b* befestigt, welches mit den die isolierten Zuführungsdrähte einschliessenden Röhren *c d* aus einem Stück besteht.

ALLGEMEINES.

Promotionsordnung für Doktor-Ingenieure. Im »Staats-Anz.« ist die Promotionsordnung für die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs durch die Technischen Hochschulen Preussens durch den Kultusminister bekannt gemacht worden. Die hauptsächlichsten Punkte derselben lauten: „§ 1. Die Promotion zum Doktor-Ingenieur ist an folgende, von dem Bewerber zu erfüllende Bedingungen geknüpft: 1. Die Beibringung des Reifezeugnisses eines deutschen Gymnasiums oder Realgymnasiums oder einer deutschen Oberrealschule. Welche Reifezeugnisse noch sonst als gleichwertig mit den vorbezeichneten Reifezeugnissen zuzulassen sind, bleibt der Entschliessung des vorgeordneten Ministeriums vorbehalten. 2. Den Ausweis über die Erlangung des Grades eines Diplom-Ingenieurs nach Massgabe der Bestimmungen, welche das vorgeordnete Ministerium hierüber erlassen wird. 3. Die Einreichung einer in deutscher Sprache abgefassten wissenschaftlichen Abhandlung (Dissertation), welche die Befähigung des Bewerbers zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten auf technischem Gebiete darthut. Dieselbe muss einem Zweige der technischen Wissenschaften angehören, für welchen eine Diplomprüfung an der Technischen Hochschule besteht. Die Diplomarbeit kann nicht als Doktordissertation verwendet werden. 4. Die Ablegung einer mündlichen Prüfung. 5. Die Entrichtung einer Prüfungsgebühr im Betrage von 240 Mk. § 2. Das Gesuch um Verleihung der Würde eines Doktor-Ingenieurs ist schriftlich an Rektor und Senat zu richten. Dem Gesuche sind beizufügen: a) Ein Abriss des Lebens- und Bildungsganges des Bewerbers. b) Die Schriftstücke in Urschrift, durch welche der Nachweis der Erfüllung der in § 1 Ziffer 1 und 2 genannten Bedingungen zu erbringen ist. c) Die Dissertation mit einer eidesstattlichen Erklärung, dass der Bewerber sie, abgesehen von den von ihm zu bezeichnenden Hilfsmitteln, selbständig verfasst hat. d) Ein amtliches Führungszeugnis. Gleichzeitig ist die Hälfte der Prüfungsgebühr als erster Teilbetrag an die Kasse der Hochschule einzuzahlen. § 3. Rektor und Senat überweisen das Gesuch, falls sich keine Bedenken ergeben, an das Kollegium derjenigen Abteilung, in deren Lehrgebiet der in der Dissertation behandelte Gegenstand vorzugsweise einschlägt, mit dem Auftrage, aus seiner Mitte eine Prüfungskommission mit einem Vorsitzenden, einem Referenten und einem Korreferenten zu bestellen. In besonderen Fällen kann auch ein Dozent, welcher dem Abteilungskollegium nicht angehört, oder ein Professor oder Dozent einer anderen Abteilung in die Kommission berufen werden. § 4. Nach Prüfung der Vorlagen durch die Kommission erstattet der Vorsitzende an das Abteilungskollegium einen schriftlichen Bericht, welcher nebst der Dissertation und den von dem Referenten und dem Korreferenten abgefassten Gutachten über dieselbe bei sämtlichen Mit-

gliedern des Abteilungskollegiums in Umlauf zu setzen ist. Hierauf entscheidet das Kollegium in einer Sitzung über die Annahme der Dissertation und bestimmt bei günstigem Ausfall die Zeit für die mündliche Prüfung. Der Restbetrag der Prüfungsgebühr ist vor der mündlichen Prüfung zu entrichten. § 5. Zu der mündlichen Prüfung sind einzuladen: das vorgeordnete Ministerium bezw. dessen ständiger Kommissar, Rektor und Senat sowie sämtliche Professoren und Dozenten der beteiligten Abteilung. Ausserdem hat jeder Lehrer an einer deutschen Technischen Hochschule oder Universität zu derselben Zutritt. Die mündliche Prüfung, welche mit jedem Bewerber einzeln vorzunehmen ist, wird von dem Vorsitzenden geleitet. Sie muss mindestens eine Stunde dauern und erstreckt sich, ausgehend von dem in der Dissertation behandelten Gegenstand, über das betreffende Fachgebiet. § 6. Unmittelbar nach beendeter Prüfung entscheidet das Abteilungskollegium auf den Bericht der Prüfungskommission in einer Sitzung darüber, ob und mit welchem der drei Prädikate »Bestanden«, »Gut bestanden«, »Mit Auszeichnung bestanden« der Bewerber als bestanden zu erklären und die Erteilung der Würde eines Doktor-Ingenieurs an ihn bei Rektor und Senat zu beantragen ist. Der Senat fasst in seiner nächsten Sitzung über den Antrag des Abteilungskollegiums Beschluss. § 7. Der Beschluss des Senats wird dem Bewerber durch den Rektor mitgeteilt. Das Doktor-Ingenieur-Diplom wird ihm jedoch erst ausgehändigt, nachdem er 200 Abdrücke der als Dissertation anerkannten Schrift eingereicht hat. Vor der Aushändigung des Diploms hat er nicht das Recht, sich Doktor-Ingenieur zu nennen. Die eingereichten Abdrücke müssen ein besonderes Titelblatt tragen, auf dem die Abhandlung unter Nennung der Namen des Referenten und des Korreferenten ausdrücklich bezeichnet ist als: von der Technischen Hochschule zu . . . . . . zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte Dissertation . . . . § 10. Bedürftigen und besonders würdigen Bewerbern kann der zweite Teilbetrag (§ 4 letzter Absatz) der Prüfungsgebühr auf Vorschlag der Abteilung vom Senat erlassen werden. § 11. Von dem Nichtbestehen der Prüfung oder von der Abweisung eines Bewerbers ist sämtlichen deutschen Technischen Hochschulen vertrauliche Mitteilung zu machen. Eine abermalige Bewerbung ist nur einmal und nicht vor Ablauf eines Jahres zulässig. Dies gilt auch, wenn die erste erfolglose Bewerbung an einer anderen Hochschule stattgefunden hat. War die erste Bewerbung an der nämlichen Hochschule erfolgt, und war bei derselben die Dissertation angenommen worden, aber die mündliche Prüfung ungünstig ausgefallen, so ist nur die letztere zu wiederholen und nur der zweite Teilbetrag der Prüfungsgebühr nochmals zu entrichten. § 12. In Anerkennung hervorragender Verdienste um die Förderung der technischen Wissenschaften kann auf einstimmigen Antrag einer Abteilung durch Beschluss von Rektor und Senat unter Benachrichtigung der übrigen deutschen Technischen Hochschulen die Würde eines Doktor-Ingenieurs Ehren halber als seltene Auszeichnung verliehen werden.

Das neue Reichsgesetz, betreffend die Patentanwälte, vom 21. Mai 1900 ist in No. 17 des Reichs-Gesetzblattes veröffentlicht worden. Es umfasst 22 Paragraphen, welche als wichtigste Bestimmungen folgende aufweisen: Bei dem Kaiserlichen Patentamte wird eine Liste der Patentanwälte geführt. In die Liste werden Personen, welche andere in Angelegenheiten, die zum Geschäftskreise des Patentamtes gehören, vor demselben für eigene Rechnung berufsmässig vertreten wollen, auf ihren Antrag eingetragen. Die Eintragung ist nur zulässig, wenn der Antragsteller seine technische Befähigung und den Besitz der erforderlichen Rechtskenntnisse nachweist. Auch muss der Patentanwalt im Inlande wohnen, das 25. Jahr vollendet haben und in der freien Verfügung seines Vermögens unbeschränkt sein. Die Eintragung wird versagt, wenn der Betreffende sich eines unwürdigen Verhaltens schuldig gemacht hat. Als solches sind politische, wissenschaftliche und religiöse Ansichten oder Handlungen nicht anzusehen. Wird die Eintragung versagt, so steht der Beschwerdeweg offen. Ueber die Beschwerde entscheidet ein Ehrengericht, das aus einem rechtskundigen und technischen Mitgliede und drei Patentanwälten besteht. Gegen die Entscheidung des Ehrengerichts kann Berufung eingelegt werden; die Angelegenheit kommt dann vor den Ehrengerichtshof, der aus drei Mitgliedern des Patentamtes, von denen der Vorsitzende und ein Mitglied rechtskundig sein müssen, und vier Patentanwälten besteht. Für die technische Befähigung ist erforderlich, dass der Betreffende im Inland als ordentlicher Hörer an einer Universität, Technischen Hochschule oder einer Bergakademie sich dem Studium naturwissenschaftlicher und technischer Fächer gewidmet und eine staatliche oder akademische Fachprüfung bestanden hat; ausserdem muss er mindestens ein Jahr hindurch in praktischer, gewerblicher Thätigkeit gearbeitet und hierauf mindestens zwei Jahre hindurch eine praktische Thätigkeit auf dem Gebiete des Rechtsschutzes ausgeübt haben. Eine Ausbildung im Auslande kann als ausreichend anerkannt werden; die Fachprüfung muss aber im Inlande abgelegt werden. — Der Besitz der erforderlichen Rechtskenntnisse wird durch eine schriftliche und mündliche Prüfung vor einer Kommission, bestehend aus Mitgliedern des Patentamtes und aus Patentanwälten, festgestellt. — Die Patentanwälte werden durch Handschlag auf die gewissenhafte Ausübung ihres Berufes verpflichtet. Personen, welche die Patentanwälte im Verkehr mit dem Patentamt ständig vertreten, werden in eine besondere Spalte der Patentanwaltsliste eingetragen. Sie müssen im allgemeinen die Bestimmungen für Patentanwälte erfüllen, jedoch genügt ein Alter von 21 Jahren und nach der Ablegung der staatlichen oder akademischen Fachprüfung eine einjährige, praktische Thätigkeit auf dem Gebiete des gewerblichen Rechtsschutzes. — Rechtsanwälte brauchen nicht in die Patentanwaltsliste eingetragen zu werden. Wer, ohne in die Patentanwaltsliste eingetragen zu sein, sich den Titel als Patentanwalt oder einen ähnlichen Titel beilegt, wird mit Geldstrafen bis zu 300 Mk. oder Haft bestraft. Diejenigen Patentanwälte, die seit dem 1. Januar 1899 berufsmässig die Vertretung in Patentsachen ausgeübt haben, können, ohne eine Prüfung abzulegen, in die Liste aufgenommen werden. Ein bezüglicher Antrag muss vor dem 1. April 1901 gestellt sein. Ueber die Zulassung ohne Prüfung entscheidet die Prüfungskommission. Das Gesetz tritt am 1. Oktober 1900 in Kraft. Solange die zur Ausführung dieses Gesetzes erforderliche Anzahl von Patentanwälten in die Liste noch nicht eingetragen ist, werden an deren Stelle durch den Reichskanzler Personen bestellt, welche bisher andere in Angelegenheiten des gewerblichen Rechtsschutzes für eigene Rechnung berufsmässig vertreten haben.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Pfanhauser, Wilh., Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. Wien, Spielhagen & Schnorich, Verlagsbuchhldg. I, Kumpfgasse 7.

Wie schon der Name des Verfassers sagt, ist das vorliegende Werk vollkommen aus der Praxis herausgenommen, und es sind die reichen, praktischen Erfahrungen sowohl des Herrn Dr. Pfanhauser sen., welcher bereits im Jahre 1873 seine Fabrikation für Maschinenapparate, Chemikalien und Bedarfsartikel für galvanische Anstalten, Galvanoplastik und Metallpolierung begonnen hatte, niedergelegt, wie auch diejenigen des Herrn Dr. W. Pfanhauser jr., welcher die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiete der Elektrochemie und Elektrotechnik bei seiner Mitarbeiterschaft an demselben verwendete. Da jedoch ein richtiges, praktisches Arbeiten, besonders auf dem vorgenannten Gebiete, ohne eine einigermassen theoretische Kenntnis unmöglich ist, so sind auch die Grundzüge der für das vorliegende Gebiet massgebenden Theorieen in Kürze mit eingefügt. Die Darstellung, insbesondere des letzten Gebietes ist so klar und deutlich gehalten, dass auch der Mann mit einfacherer Vorbildung ein genügendes theoretisches Wissen durch das Studium derselben sich wird aneignen können. Zahlreiche Abbildungen, welche dem Werke beigegeben sind, erleichtern das Verständnis und machen den Arbeitenden mit dem Wesen der Apparate besser und leichter bekannt, als es blosse Worte vermöchten. Die Ausstattung des Werkes ist in jeder Hinsicht eine vorzügliche zu nennen, und wir empfehlen dasselbe aufs beste der Beachtung unserer Leser.

Le Blanc, Prof. Dr. Max, Lehrbuch der Elektrochemie. Zweite vermehrte Auflage. Mit 33 Figuren. Leipzig, Verlag von Oscar Leiner. 1900. Preis 6 M.

Wir haben bereits beim Erscheinen der ersten Auflage dieses Werkes eine Charakteristik desselben gegeben (s. diese Zeitschrift Jahrg. II. S. 215) und können unser Urteil über die zweite Auflage auch nur wiederum dahin zusammenfassen, dass der Titel des Werkes als Lehrbuch der Elektrochemie ganz entschieden viel zu weit gefasst ist und den gebotenen Inhalt nicht richtig charakterisiert. Der letztere stellt sich vielmehr fast lediglich als eine ausführliche Darstellung der Ionen-Theorie dar. Auch da, wo nicht ausschliesslich die Ionen behandelt sind, wie im letzten Teil des Werkes, sind die Verhältnisse der Praxis entweder garnicht berücksichtigt oder doch so kurz geschildert, dass das Werk als ein Lehrbuch des Gesamtgebietes der Elektrochemie in keinem Falle gelten kann. Der Titel würde richtiger heissen: Ausführliche Darstellung der theoretischen Elektrochemie auf Grund der Ionentheorie. Hiermit wäre der Inhalt scharf und klar präzisiert und für diejenigen, welche sich ausführlich über die letztgenannte Theorie unterrichten wollten, könnte das Werk als ein ausführlicher, in jeder Beziehung hervorragender Führer bestens empfohlen werden.

Hjelt, Edyard, Aus Jac. Berzelius und Gustav Magnus Briefwechsel in den Jahren 1828-1847. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1900. Preis 3 Mk.

Es ist bekanntlich eine der schätzenswertesten Eigenschaften des grossen Altmeisters der Chemie, Jacob Berzelius, dass derselbe bei seinen Arbeiten und beim gegenseitigen Austausch neuer Ideen sich nicht allein auf einen engen Kreis beschränkte, sondern dass er mit fast allen Zeitgenossen in Briefwechsel stand. Die hervorragendsten Chemiker seiner Zeit verdanken ihm Anregung und Belehrung, und mit Recht hat man deshalb in jüngster Zeit verschiedentlich die Briefe von Berzelius an seine Fach- und Zeitgenossen gesammelt und sie als wertvolle Beiträge zur chemischen Litteratur kennen und schätzen gelernt. Für uns liegt nun eine neue Bereicherung in dieser Art von Litteratur, nämlich der Briefwechsel zwischen Berzelius und Gustav Magnus aus den Jahren 1828—1847. Wie mit seinen anderen Schülern, so ist Berzelius auch mit Gustav Magnus, der sich längere Zeit bei ihm in Stockholm zu Studienzwecken aufhielt, in der Folgezeit in regem, schriftlichem Verkehr geblieben. Die vorliegenden Briefe behandeln nicht nur wissenschaftliche Probleme, sondern sie gewinnen dadurch noch einen ganz besonderen Reiz, dass Magnus in ihnen vielfach Berliner Verhältnisse, sowie den Kreis von Forschern schildert, in welchem er sich damals bewegte. Wie alles, was von Berzelius herstammt, sich als Lektüre durch die wunderbar klare Diction und die anregende Art und Weise der Schilderung auszeichnet, so auch diese Briefe. Wir sind überzeugt, dass dieselben jedem unserer Leser genussreiche Stunden bereiten werden.

Bermbach, Dr. W., Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung. Gemeinverständliche Darstellung. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 130 Abbildungen. Wiesbaden, Verlag von Lützenkirchen & Bröeking. 1900. Ladenpreis 3,60 M.

Das vorliegende Werk richtet sich vor allen an solche Leser, bei denen grössere mathematische und physikalische Kenntnisse nicht vorausgesetzt werden. Es ist jedoch auch für diejenigen bestimmt, die sich eingehender mit der vorliegenden Materie beschäftigen wollen, und so sind sowohl im Texte wie am Schlusse des Werkes in besonderen Anmerkungen zahlreiche litterarische Angaben zusammengestellt, durch welche sich derjenige, der ein eingehenderes Studium wünscht, leicht über die betreffenden Originalarbeiten informieren kann. Der Umstand, dass das Werk in kurzer Zeit zwei Auflagen erlebte, spricht schon für seine Brauchbarkeit, und es ist in der That der Stoff in klarer und verständlicher Weise und doch mit grosser Vollständigkeit und erschöpfend genug behandelt.

Peters, Dr. Franz., Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Ein Hand- und Nachschlagebuch für die Gewinnung und Bearbeitung von Metallen auf elektrischem Wege. In vier Bänden. Mit 72 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig. A. Hartleben's Verlag. Preis 3 M.

In dem vorliegenden Werk, das in vier Bände zerfällt, hat der Verfasser versucht, das Gesammtgebiet der Elektrometallurgie und Galvanotechnik eingehend zu behandeln. Es ist ein besonderer Vorzug des Werkes, dass es nicht, wie viele andere Lehrbücher, sich einseitig auf die Zeitschriftenlitteratur stützt, sondern dass es auch in erster Linie die gesammte Patentlitteratur in ausgedehntem Masse herbeizieht. Welchen Wert eine derartige Behandlung des Stoffes für die Praxis und für den Praktiker hat, braucht wohl nicht näher erläutert zu werden. Es wird manche Mühe und Arbeit und manche unnütze Zeitverschwendung durch die Benutzung desselben gespart werden. Wie wir uns durch Stichproben überzeugt haben, wurde die Litteratur mit grosser Vollständigkeit benutzt, und wenn sich natürlich bei einem umfangreichen Werk, wie dem vor-

liegenden, eine vollständige Lückenlosigkeit schon aus dem Grunde nicht wird erzielen lassen, weil während der Drucklegung, ja sogar während der Expedition stets noch neue Schriften veröffentlicht werden, so ist dennoch hier eine Vollständigkeit geboten, wie wir sie noch bei keinem zweiten Werke bemerkt haben. Der erste Band des Werkes behandelt die Halb- und Leichtmetalle, und es sind in demselben sämtliche in diese Klasse gehörigen Metalle, ihr Vorkommen, ihre Gewinnung, Bearbeitung und Verwendung behandelt. Der zweite Band ist ausschliesslich und allein dem Kupfer gewidmet und stellt eine Sammlung alles dessen dar, was über das Kupfer und seine elektrolytische Behandlung bis jetzt bekannt ist. Es ist hiermit eine Monographie des Kupfers geschaffen worden, die durch ihre Ausführlichkeit und Vollständigkeit einen hohen Wert in sich birgt. Im dritten Band sind die Edelmetalle abgehandelt, während der vierte sich mit dem Zink, dem Blei, dem Nickel und dem Kobalt beschäftigt. Wir möchten noch ganz besonders darauf hinweisen, dass dem Werke ein ausführliches Namensverzeichnis, sowie ein nach Ländern geordnetes Verzeichnis beigegeben ist, so dass also die Arbeit des Nachschlagens ganz ungemein erleichtert wird, und jedes mühselige und zeitraubende Suchen bei Benutzung des Werkes wegfällt. Wir zweifeln nicht, dass das schöne und sorgfältig bearbeitete Werk sich unter unseren Lesern viele Freunde erwerben wird.

GESCHÄFTLICHES.

Registrierendes Präzisions - Ampèremeter. Von der Firma Gans u. Goldschmidt-Berlin war auf der Kieler Ausstellung ein neues registrierendes Instrument ausgestellt worden, welches proportionale Teilung besitzt und periodisch ist. Die Zeigerspitze, mit Schreibstift ausgerüstet, schwingt frei von der den Registrierstreifen tragenden Trommel und wird periodisch alle drei Sekunden vermittelst einer Andrückvorrichtung in eine jeweilige Stellung gegen den Registrierstreifen gedrückt. Der Registrierstreifen wird in einer Stunde einmal an dem Registrierstift vorbeigeführt. Das die Trommel bewegende Uhrwerk ist mit einer einfachen Vorrichtung versehen, um zu bewerkstelligen, dass die einmalige Umdrehung der Trommel, statt in einer Stunde, in zwölf Stunden stattfindet; hierdurch wird der Apparat besonders geeignet, um beispielsweise Kapazitätsproben an Akkumulatoren mit verschiedener Entladungsdauer anzuführen. Der Apparat war von 0 bis 100 Ampère geeicht, ist aber auch für mehrere Empfindlichkeiten und als kombinierte Volt- und Ampèremeter zu aichen, geeignet. Der Nullpunkt war in die Mitte der Skala verlegt, sodass die Ladung und Entladung nach entgegengesetzter Richtung hin registriert wurde. Die Spezialfabrik elektrischer Messapparate von Gans u. Goldschmidt, Berlin N., Elsasserstr. 8, versendet auf Wunsch gern ihre Preisliste, die vor kurzem reich illustriert und in hübscher Ausstattung erschienen ist.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

- Kl. 4e. V. 3623. Verfahren zur Herstellung von Zündmassen für Gase. — Vulkan Gesellschaft für selbstzündende Glühkörper mit beschränkter Haftung, Berlin, Burgstr. 28.
- Kl. 12a. H. 23502. Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — Max Haas, Aue i. S. Bahnhofstr., u. Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden, Bismarckstr. 3.
- Kl. 12g. Sch. 15316. Zur Aufnahme von Kontaktsubstanzen dienende Tonkörper. — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cie., Winkel a. Rh.
- Kl. 12o. K. 16232. Verfahren zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh.
- Kl. 12i. H. 19731. Verfahren und Apparat zur Nutzbarmachung der bei Hochofen-Prozessen durch Reduktion der Eisenerze ausgefällten Abfallprodukte. — Hermann L. Hartenstein, Bellaire, Belmont County, Ohio, und George A. Weber, Chicago, Ill., V. St. A.
- Kl. 12. A. 6626. Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. Charles Ernest Acker, 424 Pine Avenue, Niagara Falls, Niagara County, New York, V. St. A.
- Kl. 12. N. 4430. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. — Dr. Paul Naef, New York, 15, 3rd. Avenue, New Brighton.
- Kl. 12f. V. 3574. Vorrichtung zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. — Dr. Louis Eduard Otto de Visser, Schiedam.
- Kl. 21. Z. 2816. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper. — Heribert Zehrlaut, Mainz, Kaiserstr. 31.
- Kl. 21b. H. 22449. Sammlerelektrode. — Samuel Yoke Heebner, Philadelphia; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstrasse 32.
- Kl. 21b. R. 13677. Galvanische Batterie mit innerer Heizung. — William Stepney Rawson, Westminster; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 21h. L. 13282. Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — Henry Leitner, London; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstrasse 80.

Kl. 21b. D. 9374. Galvanisches Element. — Hermann Jacques Dercum, Philadelphia, V. St. A.; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21f. B. 26696. Bogenlampe mit metallsalzhaltigen Elektroden. — Hugo Bremer, Neheim a. Rh.

Kl. 21g. S. 12481. Verfahren zur Herstellung isolierter Eisenbleche für elektromagnetische Zwecke, sowie papierüberzogener Bleche überhaupt. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21b. J. 5484. Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner, Stockholm. Vertr.: E. Schmatolla, Berlin, Kanonierstr. 26a.

Kl. 22. E. 6365. Verfahren zur Herstellung einer haltbaren Vergoldung, Versilberung oder anderen Metallisierung auf tierischen Membranen. — Erben des verstorbenen Wilhelm von Miller, a. Witwe Frau Helene von Miller, geb. Sedlmayr, b. Richard von Miller, Gottfried von Miller, Albert von Miller, Elisabeth von Miller a. Dr. C. O. Harz, München.

Kl. 40. E. 6627. Regelungsvorrichtung für elektrische Schmelzöfen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 40a. M. 17504. Verfahren zur Auflockerung von Erz durch Abschrecken in Wasser. — Karl Miller Ore Reduction Syndicate Ltd., London.

Kl. 48a. P. 11346. Verfahren zum Ueberziehen von Zink- und Stahlblechen und -Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. — Johann Popp, Nürnberg, Schlossäckerstr. 8.

Kl. 48c. W. 16038. Verfahren, Gläser und Emaillen durch Zusatz von Titansäure weiss zu trüben. — Wupperman & Co., Amberg, Haselmühle.

Erteilungen.

Kl. 12. 113055. Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen. — J. Hargreaves, Farnworth-in-Widness, England.

Kl. 12. 112818. Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dgl. — H. Carmichael, Boston, 12 Perl Street; Vertr.: Dr. L. Sell, Berlin, Dorotheenstrasse 22.

Kl. 12. 112832. Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material mittels elektrischer Widerstandserhitzung. — Electric Reduction Co. Limited, London.

Kl. 12q. 113128. Verfahren zur Darstellung von Doppelsalzen des Wismuts mit Milchsäure und Gerbsäuren. — Société chimique des Usines du Rhône anct Gilliard, P. Monnet & Cartier, Lyon.

Kl. 12. 113086. Verfahren zur Herstellung von schwefelsäurefreiem Natriumbichromat. — R. Wedekind & Co., Uerdingen a. Rh.

Kl. 12. 112800. Verfahren zur Darstellung von krystallisiertem Silicium. — Dr. B. Scheid, Frankfurt a. M., Adalbertstr. 52.

Kl. 21. 112882. Verfahren zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Elektrolyt-Glühkörpern. — E. Sander u. H. Zerning, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21f. 113228. Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühkörper: Zus. z. Pat. 109864. — W. L. Voelker, London.

Kl. 21b. 113207. Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestelltem Masseträger. — A. Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21. 113052. Verfahren zur Herstellung von elektrolytischen Glühkörpern. — P. Scharf, Berlin, Alexanderstr. 27.

Kl. 40. 112988. Ofen zur Herstellung von manaarcarbidhaltigem Calciumcarbid. — P. Ph. H. Macé, Paris; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 40. 112989. Verfahren zum Legieren von Metallen und Metalllegierungen mit Magnesium. — Aluminium- u. Magnesium-Fabrik, Hemelingen b. Bremen.

Kl. 40. 113037. Verfahren zur Darstellung von Metallen oder Legierungen. — Dr. G. Döllner, Rixdorf b. Berlin, Mühlenstr. 1/2.

Kl. 40. 112890. Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. — U. Le Verrier, Paris; Vertr.: Dr. R. Wirth, Frankfurt a. M.

Kl. 40a. 113145. Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze. — J. Diether, Niederlahnstein, u. M. Merz, Kall i. d. E.

Gebrauchsmuster.

Kl. 12. 134566. Mit Vertiefungen an der gekrümmten Oberfläche versehene feste Körper zum Mischen und Befördern von Reaktionen zwischen Flüssigkeiten und Gasen. — Capitaine & v. Hertling, Berlin.

Kl. 12. 135432. Extraktionshülsen aus Aluminium, Glas, Porzellan oder anderem festen Material, mit oder ohne Handgriff und mit siebartig durchlochtem Boden. W. J. Rohrbecks Nachfolger, Wien.

Kl. 21. 135734. Klemme zur Verbindung der Zuleitung mit der Kathoden- oder Anodenstange an elektrischen Bädern mit konisch in einander greifenden, durch eine Uebermutter gegen einander gepressten Kontaktflächen. — Gebr. Raacke, Aachen.

Kl. 21. 135283. Kombinierte positive Elektrodenplatte, bestehend aus einer Verbindung von metallischen Schutzplatten mit dazwischen gelegter pastierter Platte. — C. F. Aurich, Dresden, Maximilianzallee 1.

Kl. 21. 135461. Aus sich kreuzenden Stäben bestehendes Isolier-Gitter für Akkumulatoren-Elemente. — Baenmcher & Co., Dresden.

Kl. 21. 135308. Glasgefäss mit inneren Ansätzen zur Aufnahme des Zinkgefässes für galvanische Elemente. G. Domass, Gr. Lichterfelde, Verlängerte Wilhelmstr. 1.

Kl. 21. 135883. Galvanische Batterie mit auf den neigbaren Bordbrettern eines Schränkchens angeordneten Elementen in Form von Wannen, deren Böden durch die Kathoden selbst gebildet sind. — Leopold Ehrenberg, Berlin, Lessingstr. 56.

BERICHTIGUNG.

In Heft III Seite 55 dieses Jahrganges ist ein sinnstörender Druckfehler stehen geblieben, den wir hiermit berichtigen. Unterhalb der Zeichnung ist statt „Schnelligkeitsdurchmesser" zu setzen „Schenkeldurchmesser".

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1900.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.*

1. Allgemeine Erläuterungen.[1])

Wir gehen aus von dem Satze: Jeder Körper besitzt eine ihm eigentümliche negative Ladung. Deren Potential hängt ab von Temperatur, Konzentration, Umgebung und Vergangenheit des Körpers. Von der Vergangenheit insofern, als das Potential der Ladung mitbestimmt wird von dem elektrischen Zustand der Körper, mit denen er vorher in Berührung war. Für Leiter erster Klasse wird der Einfluss dieses Faktors eliminiert, bezw. derselbe auf einen konstanten Normalwert immer wieder zurückgeführt, indem man sie ableitend mit der Erde verbindet. Durch Berührung erhält der Körper das Potential der Erde, und von diesem Zustand aus hängt das Potential jener Ladung ab von der Temperatur, Konzentration und Umgebung des Körpers. Es kann also dann der Einfluss dieser drei Bedingungen auf jenes Potential allein studiert werden. Der Wert des Potentials des normalelektrischen Zustandes kann auch mit der Zeit Veränderungen erfahren, die Zeit gerechnet von dem Momente, da die Berührung mit der Erde aufgehoben wird, bei konstant gehaltenen übrigen Bedingungen. Bei Isolatoren kann man von ableitender Berührung nicht sprechen. Die Beeinflussung, welche ihr elektrischer Zustand durch die Berührung mit anderen Körpern erfahren hat, kann dadurch auf einen konstanten Wert reduziert werden, dass man sie lange Zeit sich selbst überlässt und ihre Oberfläche wiederholt ableitend berührt, indem man sie z. B. durch eine Flamme zieht.

Jedoch ist durch das Potential allein der ganze übrige elektrische Zustand selbst innerhalb eines Metalles noch nicht vollständig bestimmt, worauf die ganze Untersuchung immer wieder hinweist.

Den elektrischen Zustand, den ein Körper innerhalb eines bestimmten Normalmediums angenommen hat, nach der Verbindung mit der Erde, nennen wir den normalelektrischen Zustand[2]). Zwei Körper können also gleiche Potentiale (z. B. das ihrer Umgebung oder das der Erde) haben und doch verschiedene »elektrische Zustände«.

Die Kontaktwirkung verändert nun, wie sich zeigen wird, sowohl die elektrische Intensität als das elektrische Potential der

[1]) In mehreren aufeinanderfolgenden Abhandlungen wird der Verfasser die Bedeutung und grosse Tragweite sowie den Nutzen des neuen allgemeingiltigen Prinzipes insbesondere in seiner Anwendung auf elektrochemische Erscheinungen behandeln und dasselbe zu neuen allgemeinen, sowie der experimentellen Prüfung zugänglichen Schlussfolgerungen benutzen. (Die Red.).

[2]) Das thermoel. Potential, München 1895. Jos. Ant. Finsterlin Nachf. S. 21.

beiden Metalle, die in Kontakt kommen. Ein der Kontaktwirkung unterlegenes Stück Metall kann also mit einem andern Stück derselben Sorte Metall, das genau dasselbe Potential, wie das erste hat, noch Kontaktwirkung erzeugen. Dies meinte ich, als ich in der Abhandlung Beschreibung eines perpetuum mobile zweiter Art[3]) sagte, ein Metall, das der Kontaktwirkung mit einem andern unterlegen war, kann abermals Kontaktwirkung mit einem Stücke desselben Metalls im normalelektrischen Zustande ausüben, während man früher für diesen Fall den ganzen Effekt auf Rechnung der Leitung, also einer statuierten Potentialverschiedenheit setzte.

Der mit den eben angeführten näheren Bestimmungen hingestellte Satz, dass jeder Körper eine ihm eigentümliche negative Ladung besitzt, tritt in der Abhandlung das thermoelektrostatische Potential als Folgerung auf, und als solche ist mechanisch begreifbar, wie die negative Ladung entstanden ist und wie sich überhaupt Wärme in Elektrizität zu verwandeln vermag. Hier aber wollen wir jenen Satz als Prinzip hinstellen.

Wir können es das Prinzip der natürlichen Elektrisierung nennen. Die Zweckmässigkeit dieses Namens wird klar durch den Hinweis auf die Fragestellung der früheren Elektrostatik, woher irgendwo beobachtete elektrische Ladungen kommen, indem man eben keine andere Elektrizitätserregung als durch künstliche Mittel, wie Reibung, Kontakt etc. kannte. Die Frage von Helmholtz in seiner Kontroverse mit Zöllner über die Ursache der elektrischen Ladung der Kometen, wohin die positive Elektrizität komme, erledigt sich durch unser Prinzip von selbst.

Als Ausdruck dieses Prinzipes können wir die Formel betrachten: $E = \gamma T$, d. h. jede E. M. K., die aus molekularen Prozessen entspringt, lässt sich in zwei Faktoren zerlegen, von denen der eine die absolute Temperatur T, der andere γ eine von den Stoffeigenschaften des Systems abhängige Grösse ist, die sich manchmal (z. B. beim galvanischen Element) zweckmässig in mehrere Summanden γ_1, γ_2 etc. zerlegen lässt, indem je nach der Art der Energiezufuhr zum gegebenen System $\gamma_n T$, oder γ_n selbst, für kleinere Temperaturänderungen als konstant betrachtet werden können.

Die Verschiedenheit der Entladungspotentiale beider Elektrizitäten, die stärkere Erwärmung der + Elektrode beim Bogenlicht, die + Elektrisierung eines Körpers der von ultraviolettem Licht bestrahlt wird, die negative Ladung der Erde, die Gesetze der Kontaktelektrizität und der Reibungselektrizität etc. folgen sofort und ungezwungen aus diesem Prinzip. Es ist kein Widerspruch gegen diesen Satz, dass manche dieser Erscheinungen stark modifiziert werden durch andere Umstände, so wenig, wie das Aufsteigen eines Korkes in Wasser in Widerspruch steht mit dem Satze: Alle Körper fallen gegen die Erde.

Nun bemerkt man doch von einer derartigen negativen Ladung im Allgemeinen nichts. Also ist ihr Potential entweder gleich dem der Umgebung oder die Ladung ist paralysiert durch eine andere, wenn nämlich das Potential derselben verschieden von dem der Umgebung. Da die Umgebung des Körpers ebenfalls eine negative Ladung besitzt, so ist nur paralysiert die aus der Differenz der Potentiale des Körpers und seiner Umgebung herstammende Ladung, durch eine andere an der Oberfläche des Körpers. Eine solche paralysierende Ladung ist also nur vorhanden, wenn das Potential der Ladung verschieden von dem der Umgebung und man von der Ladung doch nichts merkt. Nach Lord Kelvin nimmt man ja bekanntlich zur Erklärung der pyroelektrischen Erscheinungen auch eine permanente elektrische Ladung der Krystalle an, die dann auch infolge einer kompensierenden Oberflächenschicht nach aussen hin unbemerklich wird. (Weiteres über diesen Punkt siehe Betrachtungen über die paralysierende Schicht und über die Bedeutung der Oberflächenschichten.)

Zweckmässig kann nun der Wert des Potentials dargestellt werden durch eine Formel von der Form $\mu \frac{n}{\alpha} T$, worin μ eine Konstante für das gegebene Metall innerhalb eines bestimmten Mediums, n eine Funktion der Konzentration (Dichte) des Körpers, T dessen absolute Temperatur, α dessen Molekulargewicht. Eigentlich hat es für unseren hier eingenommenen Standpunkt nur historische Bedeutung, $\frac{n}{\alpha}$ nicht zu einem einzigen Koeffizienten zusammenzufassen, oder auch α mit in μ hereinzunehmen. In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« tritt der Wert des eingeprägten Potentials in der Form $C \frac{n}{\alpha} T$ auf, worin C eine Konstante für alle Metalle ist. Das μ in der hier gegebenen Formel besteht also sonach aus zwei Teilen, einem der unabhängig von der Umgebung und der für alle Metalle

[3]) Januar- und Februarheft der »Elektrochemischen Zeitschrift« 1898.

denselben Wert hat, und einem Teil, der sich auf das umgebende Medium bezieht (C war nämlich $\frac{2 A}{10 g}$ w, worin A das mechanische Wärmeäquivalent, g = Erdbeschleunigung, w = Konstante des Dulong-Petit'schen Gesetzes). Der Einfluss der Umgebung war also dort noch nicht explicite berücksichtigt, indem stillschweigend angenommen war, dass der Aether des Körpers Spannungen erleide, deren Wert von der Umgebung abhängt, und die dann ihren Einfluss in einer Veränderung von n mit der Umgebung geltend machen.

Jene Zusammenfassung von $\frac{n}{\alpha}$ zu einem Koeffizienten machen wir nicht, weil einerseits dadurch keine weitere Vereinfachung erzielt wird, anderseits bei der Beurteilung gewisser Abweichungen im Wert des eingeprägten Potentials von allgemeinen Gesetzmässigkeiten (betreffend die Abhängigkeit von der Konzentration) das Verständnis für ihre theoretische Bedeutung erleichtert und überhaupt ermöglicht wird, die Frage zu beantworten, ob man es nur mit Zufälligkeiten oder tiefer liegenden verborgenen Gesetzmässigkeiten bei jenen Abweichungen zu thun habe. Ein Stützpunkt für solche Schlüsse ist wenigstens damit gegeben. Bei diesen hier angedeuteten feineren Betrachtungen müsste man namentlich dann auch, ausser auf die Masse, auf den Molekulardurchmesser Rücksicht nehmen. Für die Metalle insbesondere ist jene Lostrennung des α berechtigt, weil, wie die Erfahrung zeigt, die Werte μ und n für sie nicht so starke Unterschiede erreichen, als die Atomgewichte, woraus sich dann gewisse Schlusse ziehen lassen und eine Vergleichung der elektrischen Eigenschaften der verschiedenen Metalle ermöglicht wird, während dies sonst nicht möglich wäre. Wie die Betrachtung der Entstehungsweise des eingeprägten Potentiales lehrt, spielt auch der Molekulardurchmesser eine Rolle. Diesen explicite in der Formel für die Metalle zu berücksichtigen, habe ich nicht fur nötig, weil unnütz, gehalten. Wäre es gelungen, eine Funktion aufzufinden, die den Einfluss der Konzentration allein anzugeben vermöchte, so erforderten die tiefer gehenden Betrachtungen über die feineren Verhaltnisse, durch welche die Potentialdifferenz an der Grenzfläche Metall Elektrolyt bedingt, bez. modifiziert wird, eine derartige Berücksichtigung. Man glaubte eine solche Funktion, die die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration allein angiebt, gefunden zu haben. Nach derselben wäre das Potential proportional dem natürlichen Logarithmus der Konzentration. Ich selbst habe die Variation der Potentialdifferenz umgekehrt proportional dem osmotischen Druck (nicht der Konzentration!) gesetzt. Wenn dies richtig ist, so werden wir sagen, die Abweichungen der Potentialdifferenz von der Proportionalitat mit der Konzentration rühren wesentlich von α und dem Molekulardurchmesser her und wohl auch von Veränderungen der Dielektrizitätskonstante. In der Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ steckt der Einfluss des Molekulardurchmessers im Werte n.

An der Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ fällt die Aehnlichkeit mit der Formel für den Druck eines Gases auf. Der Gasdruck ist nämlich $p = R \frac{\gamma}{m} \vartheta$, worin γ die Dichte, m des Molekulargewicht, ϑ die absolute Temperatur, R die Gaskonstante. Das eingeprägte Potential hat dieselbe Formel, wie dieser Druck. Weil nun eingeprägtes Potential und osmotischer Druck identisch sind, wie man aus der Diffusion schliessen muss (siehe die Abhandlung: Beschreibung eines perpetuum mobile zweiter Art), so ist die Analogie des osmotischen Drucks mit dem Gasdruck mehr als eine bloss formale, aber die Entstehungsweise des ersteren ist eine ganz andere als die des letzteren. Er stammt nicht von den Stössen der Moleküle auf die Wand, auch nicht von einer Anziehung zwischen gelöstem Körper und Lösungsmittel, er ist überhaupt nicht wirklich vorhanden als Druck, sondern nur als Tendenz dazu, d. h. der Körper, welchen die Lösung darstellt, vermag das Lösungsmittel auf eine maximale Höhe hinaufzudrücken, wenn Flüssigkeit zufliesst, und in dem Masse, als Flüssigkeit zufliesst, tritt der Druck in Wirkung; wirklich hat er immer nur den Wert, den die Höhe der Flüssigkeitssäule in dem gegebenen Momente angiebt. Jenes Maximum, das der Druck erreichen kann, ist nun durch die Gasformel dargestellt. Die Lösung besitzt aber nur die Tendenz zu jenem Maximum, wirklich vorhanden ist der Druck nicht. Die Frage, warum durch eine Lösung mit grossem osmotischen »Druck« das Gefäss, in dem sie sich befindet, nicht zerschmettert wird, erledigt sich damit von selbst.

Mit dem eingeprägten Potential ist es ebenso. In dem Masse, als Aether zu den Metallen strömen kann, steigt in denselben an. Es ist auch nur als Tendenz vorhanden und erfordert zu seiner Entfaltung das Zuströmen von Aether. Die kontaktelektrischen Erscheinungen beruhen gerade auf diesem

Verhalten, wie aus dem Folgenden klar hervorgehen wird. —

Bei den Gasen hat man eine Beziehung zwischen Druck, Volum, Temperatur erkannt, ehe man eine Erklärung dafür besass. Der Weg zur Erkenntnis ist dort umgekehrt begangen worden, als in unserem Fall. Eingeprägtes Potential, normalelektrischer Zustand, paralysierende Schicht, verborgene Kapazität sind hier mehr theoretisch erschlossen und die genauen physikalischen Gesetze ihrer Abhängigkeit sind noch zu suchen.

Die Formel $\mu \frac{n}{\alpha} T$ wird sich nach der zukünftigen Erforschung des vorliegenden Gebietes in unserem Wissensschatze verhalten, wie die angenäherte Boyle-Mariotte'sche Formel zu den Zustandsgleichungen von van der Waals und Clausius. Es wird dazu noch gewaltiger experimenteller Arbeit bedürfen, derselben Art, wie sie, seit Galilei das Thermometer erfand, von der Wissenschaft fortgeführt wurde bis herauf zu Black, Lavoisier und Laplace, Gay-Lussac, Regnault, Dulong und Petit, Magnus, Clement und Desormes etc. für die thermodynamischen Eigenschaften der Materie. Damit ist gleichzeitig das Ziel bezeichnet, dem die Forschung in diesem Gebiete zuzustreben hat. Indem ich darauf hinwies, dass es ein thermoelektrostatisches Potential überhaupt giebt, dass den Körpern eine physikalische Grösse zukommt von der grösstenallgemeinen Bedeutung, wovon man nicht die geringste Ahnung hatte und deren Existenz man nach den älteren physikalischen Anschauungen für unmöglich halten musste, habe ich kaum viel mehr gethan als jemand, der uns gezeigt hätte, dass die Körper warm sind, falls wir keinen Sinn für Wärme hätten, dass den Körpern eine Grösse zukommt, von uns nun die Temperatur genannt. Das eingeprägte Potential ist noch wichtiger, weil allgemeiner, als der Begriff der Temperatur. Er dominiert sowohl in dem Gebiet der Wärme als in dem der Elektrizität und deckt uns die allgemeinste Beziehung zwischen diesen Agentien auf.

Nichts hindert uns nun, auch dieselben gedanklichen Operationen mit einem Körper vorzunehmen, die zuerst Carnot vornahm, mit dem Unterschied, an Stelle der Temperatur das eingeprägte Potential zu setzen, nur muss immer berücksichtigt werden, dass der Aether inkompressibel. Auch für einen diesbezüglichen Kreisprozess ist der Nutzeffekt des arbeitenden Wärmequantums $\frac{p_1 - p_2}{p_1}$, wenn die p die eingeprägten Potentiale bedeuten. Wir können sagen, die zugeführte Wärme ändert bei konstant gehaltener Kapazität das eingeprägte Potential ebenso wie die absolute Temperatur.

Ich hege die Ueberzeugung, dass das Studium der vom thermoelektrostatischen Potential abhängigen Eigenschaften der Körper zu einer sehr umfangreichen Wissenschaft, die wir Thermoelektrostatik nennen können, von grosser allgemeiner Bedeutung für alle Zweige der exakten Naturwissenschaft führen wird, denn sie lehrt die Beziehungen zwischen den beiden mächtigsten Agentien der Natur. Da die hier erlangten Kenntnisse der thermoelektrischen Eigenschaften der Körper sich vorzüglich auf den festen Aggregatzustand beziehen, so werden die Ergebnisse, die hier zu erlangen sind, von vornherein sehr allgemeine Bedeutung besitzen, die thermodynamischen Eigenschaften werden dann nur spezielle Fälle jener Beziehungen darstellen und die Eigenschaften der übrigen Aggregatzustände sich durch weitere Spezialisierungen ergeben. Nicht messbare Grössen, die z. B. in der van der Waals'schen Formel eine Rolle spielen, wie Molekulardurchmesser, molekulare Wirkungssphäre, werden sich durch Einführung des eingeprägten Potentials und der inneren Spannung umgehen lassen, denn auch auf letztere haben jene Grössen Einfluss. Es gilt namentlich, die Abhängigkeit jener Grössen von der Temperatur und ihre Beziehung zur Wärmekapazität zu studieren, zu erforschen, ob und welche allgemeinen Gesetzmässigkeiten zwischen diesen Grössen bestehen etc.

Wie man sieht, widerspricht der Satz von der eingeprägten negativen Ladung, die von der Temperatur etc. abhängt, dem allmählich zum Dogma gewordenen Franklin-schen Satz[1]) von der Entstehung der Elektrizität, demzufolge eine Elektrizitätsart immer nur gleichzeitig mit der andern »entstehen« kann und beide die gleiche Menge haben müssen. Man findet diesen Satz auch als den Satz von der Erhaltung der Elektrizität in manchen Lehrbüchern verzeichnet. Wir müssen denselben fallen lassen. Lord Kelvin bezeichnet treffend die Sachlage, wenn er sagt: Die negative Elektrizität ist eigentlich »die« Elektrizität. In der That verhalten sich positive und negative Elektrizität zu einander wie Kälte und Wärme, und wenn man sagt: die Lehre von der Wärme, müsste man auch sagen: die Lehre von der

[1]) Siehe darüber Doubrava's Buch: »Ueber Elektrizität«, S. 9—10.

negativen Elektrizität. Positive Elektrisierung ist weiter nichts als ein geringerer Grad negativer Elektrisierung inbezug auf eine bestimmte Umgebung und wie man Wärme erzeugen kann, ohne dass an anderen Stellen Kälte entsteht, so hier negative Elektrisierung ohne + Elektrisierung eines Körpers. Durch Wärmezufuhr kann man das eingeprägte Potential ebenso verändern wie die Temperatur.

Zweitens nehmen wir (vorläufig) an, dass bei der Verbindung zweier Leiter erster Klasse an der reinen Kontaktstelle gar keine Potentialdifferenz besteht, wenn keine elektrische Bewegung durch die Kontaktstelle stattfindet. Dieser Satz ist analog dem, dass zwischen zwei in Berührung stehenden warmen Körpern ohne Wärmeströmung durch die Kontaktstelle keine Temperaturdifferenz, zwischen zwei sich berührenden (vollkommenen) Flüssigkeiten ohne Strömung durch die Kontaktfläche keine zu Arbeitsleistung befähigte Druckdifferenz besteht. Dadurch widersetzen wir uns also der Annahme auch des Glaubens, der sich ausspricht in den Worten: »Viele Erfahrungen weisen darauf hin, dass sich im allgemeinen beim Kontakt zweier homogener Substanzen, die irgend eine Verschiedenheit aufweisen, eine Potentialdifferenz ausbildet und erhält.« [Nernst, Referat über Berührungselektrizität[1]), erster Satz.] Für falsch erklären wir daher auch den Satz: »Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomon der Berührungselektrizität das Auftreten einer elektrostatischen Doppelschicht notwendig verbunden ist. (Nernst, Referat S. II.) Nur wenn man über das Phänomen von vornherein eine Hypothese macht, nämlich die von der Existenz separierter Quantis von elektrischem Fluidum, mittels welcher die Potentialtheorie, als eine rein mathematische Lehre, überhaupt erst auf physikalische Probleme anwendbar wird, folgt etwas über dasselbe. (Siehe auch Potential, mathematisch und physisch.) Es ist überhaupt höchste Reserve geboten, die mit Hilfe des elektrischen Fluidums aus der Potentialtheorie gezogenen Schlüsse auf die wirkliche Welt anzuwenden. Helmholtz' Theorie der Elektrokapillarität z. B. beruht ganz auf solchen Schlüssen. Die soeben gemachte Annahme, dass zwei in Kontakt befindliche Leiter erster Klasse gleiches Potential haben, ist eine fundamentale Annahme von der grössten theoretischen Bedeutung und Tragweite. In der That kann man alle bis jetzt aufgestellten Anschauungen über Kontaktelektrizität in zwei grosse Kategorien teilen, in eine, wozu die zu zählen sind, welche einen wenn auch noch so kleinen Potentialsprung an der Kontaktstelle in der Ruhe annehmen. Dazu gehören alle diejenigen der älteren Physiker und diejenigen der neueren, welche die Maxwell'sche Idee, dass sich der Aether in einem Leiter wie eine Flüssigkeit verhält, nicht konsequent durchführen, also die Anschauungen von Volta bis Helmholtz und Nernst und die Anschauung Maxwells selbst über das Problem. Die andere Kategorie enthält die Anschauung, der zufolge in der Ruhe gar keine Potentialdifferenz an der Kontaktstelle vorhanden ist. Aus dieser Annahme folgt dann sofort jene Thatsache, die man das Volta'sche Spannungsgesetz nennt. Und umgekehrt kann man aus dem Spannungsgesetz folgern, dass die einzelnen Potentialsprünge = 0 sind. Denn macht man die Annahme, dass die elektrischen Kräfte lokalisiert sind und jedem Metallpaare eine bestimmte E. M. K. entspräche und dass die resultierende E. M. K. die Summe jener postulierten präexistierenden elektromotorischen Kräfte sei, so ist die resultierende E. M. K. dreier Metalle A, B, C, auszudrücken durch einen Ausdruck $(A, B) + (B, C) + (C, A) = x$. Die Beobachtung lehrt nun $x = 0$. Daraus folgt dann rein mathematisch das Spannungsgesetz: $(A, B) + (B, C) = -(C, A) = (A, C)$. Vorausgesetzt ist, dass die E. M. K. x durch obige Form darstellbar sei. Dieser Gleichung entspricht aber in ihren einzelnen Teilen in der Natur nichts. Für die Anhänger der Präexistenz von elektrischen Kräften an der Kontaktstelle hat sie jedoch hohe Bedeutung. Ich habe es versäumt, in meiner Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« diese wichtige Annahme vom Potentialsprung = 0 an der Kontaktstelle besonders nachdrücklich hervorzuheben. Ich hielt es nicht für nötig, weil ich gleich von vornherein auf die Kontakttheorie von Heaviside verwiesen hatte, und zu jener Zeit glaubte ich, die Ansichten von Heaviside und Lodge seien zu der letzteren Kategorie zu rechnen. Jedoch habe ich später bemerkt, dass die beiden letzten Autoren, trotzdem sie die Bemerkung machen, die Elektrizität verhalte sich wie eine inkompressible Flüssigkeit, doch annehmen, dass zufolge den thermoelektrischen Erscheinungen ein kleiner Potentialsprung zwischen zwei in Berührung stehenden Metallen vorhanden sein müsse, selbst wenn keine elektrische Bewegung durch die Kontaktstelle stattfindet. Heaviside und Lodge

[1]) Beilage zu Wiedemann, Annalen der Physik u. Chemie 1896, Nr. 8.

nehmen weiter einen Potententialsprung zwischen Zink und Luft an, genau so wie Nernst. Hier liegt nun die Schwierigkeit des ganzen Problems, indem die Begriffe der alten Elektrizitätslehre nicht nur versagen, sondern auf Irrwege führen. Man muss sich mit dem Begriff der variablen Ladung eines Metallstückes bei konstantem Potential vertraut machen, wobei die Variation des letzteren vom Innern gegen die Umgebung, wie bei der gewöhnlichen Ladung auch, trotzdem keinen Diskontinuitäten unterliegt. Die elektrische Kapazität eines gegebenen Metallstückes innerhalb einer bestimmten Umgebung ist sonach keine Konstante. Man kann jenem Metallstück vielmehr bei konstantem Potential (z. B. dem der Erde) jede beliebige Ladung erteilen.

Heaviside nimmt an, dass, wenn das Potential im Innern der Kombination Cu, Zn y ist und ein Potentialsprung $y + x$ zwischen Cu und Luft besteht, ein solcher von $y + x + 0{,}75$ Volt von der Grenze Zink, Luft besteht. Die Sache liegt aber nicht so, sondern wie bei einem der statischen Induktion unterworfenen Körper. Der dem induzierenden Körper zugewandte Teil ist entgegengesetzt, der abgewandte gleichnamig elektrisiert. Potentialsprünge finden nicht statt, nur Ladungsverschiedenheiten. Im Fall der Kontaktelektrizität liegt die induzierende Kraft im Innern des Metallpaares.

Jene Annahme des Potentialsprungs $= 0$ ist hier (vorläufig) nur eine zweckmässige, die sich nur damit begründen lässt, dass mit ihr sich alles besser darstellen lässt, jedoch der Weg, auf dem man zu dieser Annahme gedrängt wurde, ist umgekehrt begangen worden. Es zeigt sich, dass man nun nicht nur mit Thatsachen nicht in Widerspruch gerät bei Durchführung dieses Gedankens, sondern gerade er ist neben dem Begriff des eingeprägten Potentials, wie erwähnt, einer der eigentlichen Leitsterne.

Eine weitere fundamentale Idee ist die, den Leitern auch dielektrische Eigenschaften zuzuschreiben, und wir können die kontaktelektrischen Erscheinungen geradezu als diejenigen bezeichnen, welche durch die dielektrischen Eigenschaften der Leiter erzeugt werden oder bei denen die dielektrischen Eigenschaften berücksichtigt werden müssen und fernerhin in den Vordergrund der Betrachtung rücken. Damit soll gesagt sein, dass in Leitern die elektrische Intensität $\mathfrak{E}$ nicht gleich Null, sondern zu variieren vermag, aber nicht örtlich, sondern zeitlich, also zwar im Innern des Leiters überall denselben Wert hat, aber dieser Wert kann Veränderungen unterliegen. Da $\mathfrak{E}$ nicht örtlich variiert, so können durch jenes $\mathfrak{E}$ auch im Innern der Leiter keine ponderemotorischen Wirkungen erzeugt werden. Diese Idee führt dann darauf, dass die kontaktelektrischen Erscheinungen als Veränderungen der elektrischen Ladungen bei konstantem Potential aufzufassen sind, und damit wird erst ermöglicht, in das eigentliche Wesen der Erscheinungen einzudringen und das vorliegende Problem richtig zu erfassen.

Es muss also auch die Lehrmeinung aufgegeben werden, dass zwischen Potential und Elektrizitätsmenge oder besser zwischen Potential und elektrischen Intensität eines Körpers an einem bestimmten Punkte innerhalb eines bestimmten Mediums ein bestimmter eindeutiger Zusammenhang bestehen muss (wie gleich von vornherein angedeutet wurde). Damit werden wohl weiterhin die wichtigsten Veränderungen im Denken uber die elektrischen Erscheinungen herbeigeführt werden und man zur Schaffung neuer grundlegender Begriffe gedrängt werden. Eine Beziehung zwischen der elektrischen Intensitat $\mathfrak{E}$ und dem physischen Potential besteht also im allgemeinen nicht; z. B. ist bei einer Kugel $\frac{e}{r^2} = \mathfrak{E}$, aber das physische Potential im selben Punkte durchaus nicht $r \cdot \mathfrak{E}$, vielmehr kann es jeden beliebigen Wert haben und in ganz anderer Weise und unabhängig von $\mathfrak{E}$ variieren: Man kann derselben Kugel Zn verschiedene $\mathfrak{E}$ erteilen, bei demselben Potential $= 0$ (der Erde), indem man sie mit verschiedenen anderen Körpern in leitende Verbindung setzt und letztere ableitend berührt. $\mathfrak{E}$ ist das Reale, nicht die Elektrizitatsmenge. Diese ward erfunden, und mit ihr erst waren weitere Schlüsse ermöglicht. Schliessen wir auf keine Elektrizitätsmenge, so sind Potential und Intensitat zwei unabhängige Thatsachen.

Eine weitere in der Folge in Betracht kommende Lehrmeinung, nämlich die von der Allgemeingiltigkeit des sogenannten zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik oder die von der Unmöglichkeit eines perpetuum mobile zweiter Art, wird gerade durch das Phänomen der immerwährenden Wiederholung des Volta'schen Fundamentalversuches widerlegt.

Auch bedürfen wir nicht der Hypothese der zwei Sorten Elektrizität, die in jedem Körper in gleicher und unendlicher Menge enthalten sein sollten und von denen jede aus separierten »elektrischen Teilchen« bestehen sollte. Diese elektrischen Teilchen

sollten dann, wenigstens in Isolatoren, nach dem Coulomb'schen Gesetz aufeinanderwirken. Ausserdem halten wir fest an der Hypothese der Wirbelatome, die sich bewährt hat in einem sehr weiten Erscheinungskreis (der sich über Physik, Chemie und Physiologie erstreckt). Aus derselben folgt (siehe thermoelektrisches Potential und Beschreibung eines p. m. 2 A.), dass die Atome in jedem Zustande elektrische Bipolarität besitzen, ob Ion, ob nicht. Giebt man diese Bipolarität zu, so widerlegt sich durch dieselbe in der ruhigsten Weise auch die in allen Lehrbüchern der Elektrochemie vertretene Theorie einer elektrolytischen Lösungstension, denn wieviel Atome auch das Metall verlassen, es bleibt unelektrisch. Thatsächlich hätte Nernst seinen Fundamentalhypothesen in der Einleitung seiner Abhandlung »Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen« als alle anderen an Gewichtigkeit überragende Hypothese als erste die von der Monopolarität der Ionen hinzufügen müssen, ganz abgesehen von der Hypothese der zwei Sorten Elektrizität mit den ihnen zugeschriebenen spezifischen Eigenschaften (siehe oben). Indem diese Hypothese versteckt blieb, wurde sie die Veranlassung zu dem nicht ohne Bitterkeit geführten Streit über die Clausius-Arrhenius'sche elektrolytische Dissociationstheorie. Giebt man die Bipolarität vorläufig noch nicht uneingeschränkt zu, so ist zu erwähnen, dass rätselhaft blieb und ist der sich wohl aus der Individualität des Ions herleitende mystische Appetit der das Metall verlassenden Atome für eine der beiden Elektrizitätssorten, die in dem Metall stecken sollten, sowie die Abhängigkeit der Grösse jener Tension von der Umgebung, indem sie besonders auffällig gross wird, wenn die Umgebung eine starke Säure ist; woher weiss denn das Atom, welches im Begriff steht, das Metall zu verlassen, ob das Metall in einem Falle von einem Elektrolyt bespült wird oder nicht, ob es sich daher mit einem Elementarquantum sättigen soll oder nicht? Die gewöhnliche elektrische Entladung beweist doch, dass die Elektrizität ein Metall verlassen kann, ohne dass eine äquivalente Lösung stattfindet, woraus doch hervorgeht, dass nicht der Uebergang der Elektrizität, sondern das Vorhandensein der Säure die elektrolytische Lösung bedingt. Wohl können die austretenden (verdampfenden oder in Lösung übergehenden) Moleküle zur Polarisation beitragen, indem sie sich mit ihren + Seiten an das negative Metall anlegen. Das Primäre ist aber die durch die Wärmebewegung bewirkte Ladung des Metalls und das Sekundäre die sich bildende polarisierende Schicht. Bei der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung ist es gerade umgekehrt. Die Lösung vermag also zur Polarisation beizutragen, das gelöste Metall einen Teil, aber auch nur einen Teil der polarisierenden Schicht auszumachen; aber die Lösung wirkt nicht elektrizitätserregend. Elektrizitätserregung und Herstellung der polarisierenden Schicht stehen überhaupt in keinem Zusammenhang, nur nach den Anschauungen der osmotischen Theorie müsste ein solcher bestehen. Zur Polarisation können die bipolaren Moleküle aller Stoffe beitragen, die in der Nähe der polarisierten Elektrode liegen. Ich sehe daher nicht ein, warum man sich veranlasst fühlt, mit so ganz besonderem Nachdruck auf den speziellen Fall hinzuweisen, wo die Molekulart der Elektrode den grössten Teil der polarisierenden Schicht ausmacht, umsoweniger als gerade die »edlen« Metalle fast gar nichts zur Polarisation beitragen, indem sie in den meisten Elektrolyten, wenn überhaupt, so nur in so ungemein winzigen Mengen in Lösung gehen, dass ihr Beitrag zur Polarisation zu vernachlässigen ist.

Wie erwähnt, besteht die polarisierende Schicht aus bipolar-elektrischen Teilchen, und die Lösung ist sonach ein sekundärer Vorgang. Einen besonderen qualitativen Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Elektroden bei der Entstehung einer Potentialdifferenz giebt es nicht. Aus all den obigen Gründen wurde für mich durch die elektrolytische Lösungstension nur ein Wunder durch ein anderes erklärt und mit der Annahme einer solchen Lösung des Problems »die Vernunft nur auf dem Kissen dunkler Qualitäten zur Ruhe gebracht«. (Kant) Das Missbehagen wenigstens meines Verstandes, und ich glaube auch allgemein sagen zu dürfen des gesunden, unbefangenen, forschenden Menschenverstandes, dem Rätsel des hier vorliegenden Problems gegenüber aber wird dadurch nicht aufgehoben.

An die Stelle eines mystischen Vorgangs habe ich nun einen klar durchschaubaren gesetzt, indem bei mir das Ion ein Wirbelring im Aether ist, welcher Wirbelring bipolar elektrisch ist, weil eine Strömung, die als elektrische Strömung oben zu interpretieren ist, durch seine Achse geht. Dieser Aether ist aber nichts Geheimnisvolles und nichts Unbegreifbares, wie die Elektrizität, mit ihren anziehenden und abstossenden Kräften, sondern er besitzt nur die für uns begreifbare Eigenschaft des Stoffes, nämlich den Raum zu erfüllen und

der Bewegung fähig zu sein. Besitzt er noch spezielle Eigenschaften, so müssen spezielle in ihm vorgehende Bewegungen zur Erklärung angenommen werden und die Folgerungen aus diesen Annahmen mit der Erfahrung verglichen werden. Ergiebt sich eine Abweichung, so müssen die fundamentalen Annahmen über jene speziellen Bewegungen solange abgeändert werden, bis Uebereinstimmung erreicht ist, und dies herbeizuführen ist möglich, denn die Bewegungsformen, welche ein Raumelement eines Stoffes auszuführen vermag, sind unendlich.

Die Annahme der älteren Elektrizitätslehre, dass in jedem Körper beide Elektrizitäten in gleicher und unendlicher Menge vorhanden sein sollten, hat nichts mit der Bipolarität der Atome zu thun, denn die Polaritäten der Atome sind unzertrennbar. Damit wird den auf die angenommene Unipolarität gegründeten Schlüssen ihr Fundament entzogen. Es wird sonach die Methode, womit man die früher schon von Helmholtz hergeleiteten Resultate mit Hülfe unipolarer Ionen für verdünnte Lösungen noch einmal giebt, unbrauchbar. Die osmotische Theorie nimmt auch konstante, nicht variable Ionenkapazitäten an; auch dies ist Hypothese, die ausdrücklich als solche zu bezeichnen ist. Bei der Elektrolyse wird einem Ion eine bestimmte Elektrizitätsmenge entzogen. Damit ist durchaus nicht gleichbedeutend, das Ion besitzt eine bestimmte Ladung jener Elektrizitätssorte.

Das Rätsel, wie eine Elektrizitätsmenge ins Dasein tritt, ist in der Abhandlung »Das thermoelektrostatische Potential« zum ersten Mal gelöst, denn die Berechnung der Potentialdifferenz, welche bei Diffusion zweier Elektrolyte auftritt, setzt ja das Vorhandensein elektrischer Ladungen voraus. Bei der osmotischen Theorie der Erzeugung von Potentialdifferenzen hat man es sonach nicht eigentlich mit Erregung, als vielmehr mit einem Transport von Elektrizität zn thun. Die osmotische Theorie vermag aber nur das den Diffusionsverlauf regulierende Potential zu berechnen, aber sie vermag nicht anzugeben, warum es entsteht. Sie muss von der Thatsache der Diffusion Gebrauch machen, kann aber nicht einwandsfrei angeben, warum die Diffusion stattfindet und warum die Ionen gleich schnell wandern müssen. Selbst könnte sie dies alles, so bliebe das Rätsel eines geladenen Ions zurück.

Bevor so etwas geschehen konnte, musste überhaupt erst definiert und begründet sein, was Elektrizität ist. Es ist ebenso, wie bei der Enträtselung des Wesens vom Schall, Licht (Huyghens), Wärme (Rumford, Davy). Dass nur die genaue Betrachtung der Entstehungsweise bei allen diesen gerade zur Erkenntnis ihres Wesens geführt hat, hätte ein Fingerzeig sein können. Für mich war sie es. Merkwürdigerweise glaubte Maxwell, der doch gleich am Beginn seiner elektrischen Untersuchungen die richtige Hypothese über das Wesen des elektrisierten Körpers gefunden hatte, die diesbezügliche Aufklärung käme durch das Studium der Elektrolyse, weil bei ihr Materie und Elektrizität am innigsten in Wechselwirkung treten, »darum dürfte die Elektrolyse von allen elektrischen Phänomenen am meisten geeignet sein, uns einen Einblick in die Natur der Elektrizität zu verschaffen«[1]). Es hat sich nun zwar gezeigt, dass Klarheit in die Elektrizitätstheorie kam, als man die gegenseitige Einwirkung von Molekül und Aether untersuchte, aber es zeigt sich auch, dass die elektrochemischen Erscheinungen diese Aufklärung nicht hatten bringen können, vielmehr sind sie erst durch die neuen Einsichten wieder etwas weiter aufgeklärt worden. »Man muss es eben lernen und sich daran gewöhnen, das Unbekannte (Entstehung einer Elektrizitätsmenge) von dem Bekannten (Wärme) aus zu erklären, aber nicht umgekehrt das Dunkle und Unbekannte (Ion), gleichsam als wäre es eine neue Wahrheit, zum Ausgangspunkt phantastischer Schlussfolgerungen (elektrolytische Lösungstension, Energieknoten) zu wählen«[2]).

Für unsere Zwecke genügte es, zu wissen, in welcher Weise Potential mechanisch zu deuten ist, ob die Deutung eine unabänderliche logische Notwendigkeit und ob sie die einzige ist, also ob es nur eine eindeutige Lösung giebt. Dies alles ist der Fall. Das Ergebnis der Untersuchung ist: Das elektrische Potential ist identisch mit Druck im Aether der Optiker. Elektrizitätsmenge ist dann Volumverschiebung im Aether; positive und negative Elektrisierung einer Fläche sind weiter nichts als Angaben des Sinnes der stattgehabten Verschiebung.

Mir scheint, dass die Quelle des Misserfolges aller Versuche, diese Erscheinungen richtig zu deuten, wesentlich auch darin lag, dass man Glas- und Harzelektrizität als qualitativ verschieden ansah und sich so von

[1]) Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. I. deutsche Ausgabe S. 392.

[2]) R. Virchow, Die Gründung der Berliner Universität und der Uebergang aus dem philosophischen Zeitalter ins naturwissenschaftliche. S. 30, 1893.

selbst eine unüberwindbare Schwierigkeit im Fortschreiten schuf. Wir sollten nicht von den Elektrizitäten sprechen, sondern immer von den Elektrisierungen. Wird das Wort Elektrizität gebraucht, so muss man sich immer Elektrisierung vorstellen. Positive und negative Elektrisierung einer Fläche bezw. (bei der sog. körperlichen Ladung) Oberfläche vieler kleiner Teilchen innerhalb eines Isolators sind die richtigen Ausdrücke. Es ist unmoglich, von einem + oder — elektrisierten Zustand in einem Punkte des Raumes zu sprechen, denn die Bewegung eines kleinen positiven elektrisierten Körpers kann ebensowohl z. B. durch eine negativ-elektrierte Fläche, gelegen irgendwo in der Bewegungsrichtung des Körpers, als von einer + elektrisierten, in der entgegengesetzten gelegen, herkommen.

In der Folge betrachten wir nun zwei verschiedene Leiter erster Klasse in einem isolierenden Dielektrikum mit der Eigenschaft, die Wirkung der Ladung in ihm befindlicher Körper nach aussen paralysieren zu können. Dies ist der allgemeinste Fall. Seine Behandlung bietet auch keine wesentlich grössere Schwierigkeit als der, bei dem man von der paralysierenden Schicht abstrahiert. Da aber alle anderen Fälle nur spezielle Fälle dieses sind, so empfiehlt es sich, mit ihm anzufangen. Die Eigenschaft des Dielektrikums, die Ladung paralysieren zu können, ist jedoch, wie ausdrücklich hervorgehoben sei, für den Voltaschen Fundamentalversuch unwesentlich. Im Gegenteil, die Existenz einer paralysierenden Schicht stört die Reinheit des Phänomens geradeso, wie der Luftwiderstand den freien Fall der Körper.

2. Ueber das kontaktelektrische Verhalten zweier Metalle in einem isolierenden Dielektrikum mit paralysierenden Eigenschaften.

Um die Vorstellung zu fixieren, nehmen wir an die beiden Leiter erster Klasse, die der Kontaktwirkung unterliegen sollen, wären Cu und Zn. Diese beiden seien vorher ableitend mit der Erde in Verbindung gewesen, dann erst in Kontakt gebracht worden. Dadurch wird das Zn positiv-, das Cu negativelektrisch. Diesen Zustand behalten sie auch, wenn man sie trennt. Durch Verbindung mit der Erde, deren Potential wir gleich Null setzen (d. h. ihr Potential bilde den Nullpunktswert unserer Messungen), ist in jedem der beiden Körper auch das Potential Null geworden. Jedoch ist das Bestreben vorhanden, ein anderes anzunehmen (aber es lässt sich durch die vorliegenden Erfahrungen nicht entscheiden, ob es wirklich angenommen wird, nach Aufhebung der ableitenden Verbindung). Gleichzeitig mit der Annahme des Potentials = 0 müssen im Innern und an der Oberflache des Körpers Veränderungen vorgegangen sein, durch welche eben er disponiert ist, in seinen früheren Zustand (den er angenommen, nachdem er lange Zeit sich selbst überlassen war; siehe einleitende Worte) zurückzukehren. Er befindet sich in einem Spannungszustand und sucht seinen den gegebenen Umständen entsprechenderen »naturlichen« Zustand zu erreichen, was man sich etwa so zu denken hat, wie das Verhalten eines Körpers im unterkühlten oder überhitzten Zustand. Dadurch kann nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung eine kleine Potentialveränderung stattfinden und die einzelnen Körper unter sich verschiedene Potentiale annehmen, und diese Verschiedenheit der Potentiale kann hinreichen, bei Berührung den Anstoss zu weiterem Elektrizitatsaustausch zu geben.

Bei Berührung zweier verschiedener unterkühlter Flüssigkeiten von gleicher Temperatur könnte man also von einer Kontaktwärme sprechen, ebenso wie hier von Kontaktelektrizität, und man könnte also auch den Körpern die Fähigkeit zuschreiben, die Wärme verschieden stark anzuziehen. Man nimmt jedoch an, dass der Ausgleich durch Leitung bedingt sei und der Kontakt nur den Anstoss gebe zur Auslösung potentiell vorhandener Spannung. Es giebt hiernach ein »Problem der Berührungselektrizität« ebensowenig, als ein in diesem Sinne formuliertes »Problem der Berührungswärme«. Eine solche Formulierung würde zu einer falschen wissenschaftlichen Fragestellung hinleiten. Bei der Lösung von »Problemen« kommt es aber gerade bekanntlich immer darauf an. Da nun bis jetzt die richtige Fragestellung nicht vorlag, so konnte es auch nicht gelöst werden. Dem Satze von Herrn Coehn[1]): »In einer Anzahl von Fällen ist es durch die Arbeiten von Nernst als gelöst zu betrachten«, kann ich daher für keinen einzigen Fall beistimmen. So wenig wie das »Problem der Gravitation« gelöst ist mit der Berechnung der Grösse der Kraft, welche zwei gravitierende Körper aufeinander ausüben, so wenig das Problem der Entstehung der Elektrizität, die letzte Ursache des Auftretens elektrischer Ladungen bei der Diffusion, solange nicht die Frage nach der Herkunft der Ionenladungen beantwortet ist.

[1]) Wiedemann, Annalen, Bd. 64, S. 217.

Es giebt nur eine Lehre von den thermoelektrischen, speziell thermoelektrostatischen Eigenschaften der Körper, wie es eine Lehre von den thermodynamischen derselben giebt, und wie hier der Begriff der Temperatur dominiert, so dort der des thermoelektrostatischen Potentials. Wie man weiterhin zur Beherrschung der thermodynamischen Eigenschaften die Begriffe Normalzustand, Kapazität bei konstantem Druck, Kapazität bei konstantem Volum, Druck, Volum gebraucht, so hier normalelektrischer Zustand, Oberflächenkapazität (so nenne ich die Grösse, welche man bis jetzt schlechthin »die elektrische Kapazität« eines Körpers genannt hat, weil diese Grösse aus der Vorstellung heraus sich entwickelt hat, »die Elektrizität« sitze auf der Oberfläche der Leiter. Man könnte sie auch geometrische elektrische Kapazität des Körpers nennen, da sie nur den geometrischen, nicht physischen Eigenschaften, wie chemische Beschaffenheit, Dielektrizitätskonstante des geladenen Körpers etc., abhängt, selbstverständlich stets Leiter der Elektrizität gemeint), verborgene Kapazität, Potential, elektrische Intensität.

Was der Körper zu erreichen sucht, ist ein bestimmtes Potential, nicht eine bestimmte Ladung oder eine bestimmte Kapazität (verborgene Kapazität). Die beiden Körper haben gleiches Potential, aber gleichzeitig verschiedene Spannungszustände im Innern und an der Oberfläche durch Verbindung mit der Erde erhalten, und indem sich diese auszugleichen suchen, bildet sich ein neues mittleres Potential heraus, sobald man beide Körper leitend verbindet. Durch Angabe des Potentiales ist also der elektrische Zustand noch nicht ganz bestimmt gekennzeichnet. Es gehören eben zur Bestimmung eines räumlichen elektrischen Zustandes Potential und Intensität. So kann es kommen, dass thatsächlich eine Strömung von Zn zum Cu eintritt, ja beider Potentiale eventuell noch mit der Zeit steigen, so dass man sich die Sache ungefähr vorstellen kann, wie den Vorgang beim Zusammendrucken oder Auseinanderziehen der Hälfte eines mit Wasser gefüllten Gummiballes, wodurch das Volumen dieser Hälfte verkleinert bezw. vergrössert, das der andern Hälfte vergrössert bezw. verkleinert wird, der Druck im ganzen Innern noch etwas ansteigt bezw. fällt. Die kleiner gewordene Hälfte entspräche dann dem + geladenen Zink, die vergrösserte andere Hälfte dem negativen Kupfer.

Aehnlich wie ein bestimmtes Gasquantum, in einer elastischen Hülle eingeschlossen, in eine bestimmte Umgebung gebracht, die Tendenz hat, einen bestimmten Druck anzunehmen und ihn auch, sich selbst überlassen, wirklich annimmt, so verhält sich auch ein Leiter, der vorher mit der Erde in Berührung war, indem er innerhalb eines Mediums mit bestimmtem Potential und gegebenen paralysierenden Eigenschaften ein bestimmtes Potential annimmt. Durch die Ableitung hat der Körper eine bestimmte Ladung angenommen, und dieser entspricht das Gasquantum; das Potential der Umgebung entspricht dem Druck der Umgebung, der paralysierenden Schicht und inneren dielektrischen Eigenschaften der elastischen Hülle. Ein charakteristischer Unterschied besteht jedoch insofern, als das Gas seine Dichte andern kann, unseren bisherigen Erfahrungen zufolge der Aether sich jedoch wie eine inkompressible Flüssigkeit verhält, so dass Volumveranderungen in demselben nur unter Zu- oder Abfluss von Aether aus der Umgebung stattfinden können.

(Fortsetzung folgt.)

VERFAHREN ZUR OXYDATION ORGANISCHER SUBSTANZEN MIT CHROMSÄURE IM ELEKTROLYTISCHEN BAD.

Von *Friedrich Darmstädter.*

Die in der organischen Chemie vielfach zu Oxydationszwecken verwendete Chromsäure bezw. ihre Alkalisalze wurden bisher allgemein in der Weise regeneriert, dass man die sauren, chromsulfathaltigen Laugen mittelst Kalk in Chromoxyd überführte und dieses durch Glühen mit weiterem Kalk wieder in Chromsäure verwandelte. Man kann dieses Verfahren mit grossem Vorteil durch ein solches ersetzen, das sich der Elektrolyse

als Hilfsmittel bedient. Auf dem letzteren Wege ist es möglich, nicht nur das im Chromsulfat vorhandene Chrom direkt wieder in Chromsäure uberzuführen, sondern dabei auch sämtliche Schwefelsäure wieder nutzbar zu machen. Dabei ist dieses elektrolytische Verfahren vollkommen gefahrlos und viel billiger auszuführen, als das frühere rein chemische.

Die Möglichkeit einer Regenerierung der Chromsäure auf dem angegebenen Wege ist bekannt. Daher ist diese Regenerierung als solche nicht Gegenstand des vorliegenden Patentes, wohl aber in ihrer Anwendung auf die Oxydation organischer Körper.

Als besonders vortheilhaft erweist sich bei der Oxydation organischer Körper in Verbindung mit diesem Regenerationsverfahren die Vornahme der Oxydation direkt in dem elektrolytischen Bade, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel für organische Körper erfordert sehr grosse Sorgfalt, da bei ihren sehr stark oxydierenden Wirkungen leicht ein vollständiges Verbrennen der betreffenden Körper stattfindet, falls man nicht mit der grössten Vorsicht zu Werke geht. Ein solches Verbrennen findet namentlich dann leicht statt, wenn grössere Mengen von Chromsäure gleichzeitig zur Wirkung kommen können. Man verfährt deshalb in solchen Fällen zumeist so, dass man die zu oxydierende Substanz in verdünnter Schwefelsäure löst bezw. mit derselben vermischt und in diese Mischung unter fortwährendem Umrühren eine Lösung von Chromsäure oder Chromat tropfenweise oder in dünnem Strahle einfliessen lässt.

Die Gefahr des Verbrennens ist vollständig ausgeschlossen, und alle weiteren Vorsichtsmassregeln werden überflussig, wenn man die Oxydation der betreffenden Körper in dem elektrolytischen Bade selbst vornimmt. Falls genügende Bewegung der Flüssigkeit vorhanden ist, muss jede Spur von Chromsäure, die sich bildet, sofort zur Oxydationswirkung kommen. Eine Anreicherung derselben ist nicht möglich und damit jede zu starke Wirkung ausgeschlossen.

So kann man z. B. in der angegebenen Weise leicht Cbinon aus Anilin herstellen. Man löst zu diesem Zwecke das letztere direkt in dem aus Chromsulfat und Schwefelsäure bestehenden, gekühlten Bad auf und elektrolysiert unter steter Bewegung der Flussigkeit. Dabei findet eine vollständige Ueberführung in Chinon ohne bemerkenswerte Verluste statt.

In analoger Weise lässt sich Acetaldehyd aus Aetbylalkohol darstellen, indem man den letzteren in einem Lösungsgemisch von Chromsulfat und Schwefelsäure auflöst und das letztere der Elektrolyse unterwirft.

In beiden Fällen sind kaum Spuren von saurer Chromsäure wahrzunehmen, da dieselbe in demselben Masse, wie sie entsteht, zur Oxydationswirkung kommt.

Als besonders zweckmässig erweist sich die Anwendung dieses Oxydations- und Regenerationsverfahrens auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Anthracen und Naphthalin. Die Ueberführung derselben in Anthrachinon bezw. Phtalsäure erfordert ganz besondere Sorgfalt in der Verwendung der Chromsäure als Oxydationsmittel, da dieselben besonders leicht vollständig verbrannt werden. Sowie die Chromsäurelösung zu den in verdünnter Schwefelsäure suspendierten Ausgangsmaterialien etwas zu rasch zufliesst und dadurch in konzentrierter Form zur Einwirkung kommt, ist die Folge eine viel schlechtere Ausbeute an fertigem Produkt infolge Verbrennens eines mehr oder weniger grossen Teils des Ausgangsmaterials.

Dieser Fehler wird bei dem oben beschriebenen Verfahren zur Regeneration der Chromsäure vermieden, und es sind weitere Vorsichtsmassregeln dabei nicht nötig. Man trägt das zu oxydierende Naphthalin oder Anthracen in die schwefelsäurehaltige Chromsulfatlauge ein und elektrolysiert unter guter Bewegung derselben. Dabei erhält man eine vorzügliche Ausbeute an Phtalsäure bezw. Anthrachinon.

In gleicher Weise wie die genannten lassen sich auch die verschiedensten anderen löslichen und unlöslichen organischen Substanzen nach dem beschriebenen Verfahren mit grossem Vorteil und obne Anwendung besonderer Vorsicbtsmassregeln oxydieren.

Ein weiterer grosser Vorzug dieses Verfahrens liegt darin, dass man bei der Regeneration der Chromsäure eine sehr hohe Stromausbeute erzielt. Wenn man Chromsulfat im elektolytischen Bad oxydiert, ohne gleichzeitig reduzierende organische Substanzen einzutragen, so verläuft der Prozess in der Weise, dass zu Anfang, so lange viel unoxydiertes Chromsulfat vorhanden ist, fast aller elektrolytisch abgeschiedene Sauerstoff zur Wirkung kommt, also die Stromausbeute eine sehr gute ist. Je weiter nun die Umwandlung des Chromsulfats fortschreitet, desto mehr Sauerstoff wird entweichen, ohne zur Oxydationswirkung zu kommen, desto schlechter wird also die Stromausbeute.

Dem gegenüber erzielt man, wenn man in dem elektrolytischen Bade gleichzeitig mit der Regeneration der Chromsäure die Oxydation der organischen Substanzen vornimmt, eine sehr hohe Stromausbeute, die fast der theoretischen gleichkommt. Denn da in diesem Falle jede Spur von Chromsäure momentan wieder in Chromsulfat übergeht, ist stets grosser Ueberschuss an dem letzteren vorhanden, wodurch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff sehr vollständig ausgenutzt wird.

Zu den genannten Vorzügen kommt endlich noch ein weiterer von grosser Bedeutung hinzu: dass man nämlich in den meisten Fällen die Verwendung von Diaphragmen für den elektrolytischen Prozess entbehren kann.

Wenn man die Oxydation der organischen Körper in besonderen Apparaten vornimmt und hierfür eine nur einigermassen konzentrierte Chromsäurelösung herstellen will, so ist man genötigt, die elektrolytischen Bäder mit Diaphragmen zu versehen, durch welche die Anodenlauge von der Kathodenlauge getrennt wird. Denn der an den Kathoden abgeschiedene Wasserstoff wurde andernfalls die an den Anoden entstandene Chromsäure wieder reduzieren, und zwar um so leichter, je konzentrierter dieselbe ist.

Bei dem oben beschriebenen Verfahren ist eine solche Gefahr nicht vorhanden. Denn da die Chromsäure zumeist sofort nach ihrer Entstehung zur Oxydationswirkung kommt, werden kaum Spuren derselben bis zur Kathode hingelangen; in derartig verdünntem Zustande wird sie aber durch den Wasserstoff so gut wie gar nicht angegriffen. Man kann also in den meisten Fällen die Diaphragmen entbehren, wodurch nicht nur die Apparatur bedeutend einfacher und billiger wird, sondern auch der Verbrauch an elektrischer Energie wegen des geringeren Widerstandes der Elektrolyten erheblich verringert wird.

Nur in solchen Fällen ist die Verwendung von Diaphragmen nicht zu umgehen, wo das organische Oxydationsprodukt durch die Einwirkung des Wasserstoffes an der Kathode eine unerwünschte Veränderung erleiden könnte.

Die Apparate, welche zur Ausführung des beschriebenen Verfahrens dienen, können von sehr verschiedener Art sein Sie können Diaphragmen enthalten oder nicht, die Elektroden können einpolig oder doppelpolig sein; kurz, es können alle die Apparatensysteme zur Verwendung kommen, wie sie für beliebige andere elektrolytische Zwecke dienen.

Ebenso verschieden können die Bewegungsvorrichtungen für die Lauge sein: man kann entweder besondere Bewegungsvorrichtungen anbringen oder die Elektroden irgend welche Bewegungen vollführen lassen oder Luft und andere Gase einblasen u. s. w.

Bei Substanzen, welche nicht löslich sind, ist es zuweilen angebracht, um ein Ansetzen derselben an den Elektroden zu verhüten, dass dieselben in einem besonderen Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden, der durch ein Filtertuch oder Sieb oder auf andere Weise von dem Elektrodenraum selbst getrennt ist. Durch geeignete Bewegung kann man dann für gute Kommunikation der innerhalb und ausserhalb dieses Raumes befindlichen Laugen sorgen.

Anstatt zu dem gedachten Zwecke einen besonderen Teil des elektrolytischen Bades abzutrennen, kann man auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefasse unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und steter Kommunikation steht, wobei zwischen beiden, wie oben, ein Filtertuch oder Sieb eingeschaltet sein kann.

Endlich sei noch erwähnt, dass dasselbe wie für Chromsulfat auch für andere Chromsalze gilt.

Was die näheren Bedingungen für die Ueberführung des Chromsulfats in Chromsäure bei dem beschriebenen Verfahren anlangt, so sei dazu das Folgende bemerkt:

Wenn die Oxydation der organischen Körper und die Regenerierung der Chromlauge in getrennten Apparaten stattfindet, wird man im allgemeinen mit Laugen arbeiten, die an Chromoxyd möglichst konzentriert sind, etwa 10 bis 12 pCt. und mehr davon enthalten, damit das lästige Ueberführen der Laugen vom elektrolytischen Bade nach dem Oxydationsgefäss und zurück, sowie andere lästige Operationen möglicht selten vorgenommen zu werden brauchen. Bei dem vorliegenden Verfahren ist das aus naheliegenden Gründen nicht nötig, und es reicht vollständig aus, wenn die Lauge etwa 4 bis 5 pCt Chromoxyd oder auch weniger enthält. Den Gehalt an Schwefelsäure wählt man zweckmässig ziemlich hoch — zu etwa 20 bis 25 pCt. —, um die Leitfähigkeit der Lauge möglichst zu erhöhen.

Die Stromstärke kann in weiten Grenzen variieren, und man erhalt gleich gute Ausbeuten bei Stromstärken von 0,5 bis 5 Ampère pro Quadratdecimeter und mehr. Die benötigte Spannung schwankt, entsprechend der Stromstarke, ebenfalls in ziemlich weiten Grenzen. Sie betrug bei meinen Versuchen zwischen 2,5 und 4 Volt.

ÜBER DAS VERHÄLTNIS DER VISCOSITÄT VON MISCHUNGEN VERSCHIEDENER SALZLÖSUNGEN ZU IHREM IONISATIONSZUSTAND.

Von *J. Barnes.*

Der vorliegende Bericht ist das Resultat einer Arbeit, bei der es sich darum handelte, festzustellen, ob es möglich ist, mit Hulfe der Dissociationstheorie bei den Mischungen gleicher Lösungen von verschiedenen Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, die Viscositäten dieser Mischungen vorauszusagen, vorausgesetzt, dass genügende Angaben bezüglich der Viscositäten und Leitungsfähigkeiten dieser Lösungen benutzbar sind.

Die ausgewählten Salze waren Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumsulfat und Kupfersulfat. Die Viscositaten einfacher Lösungen dieser Salze sind von Reyher und Wagner bestimmt worden, die Viscositäten ihrer Mischungen von Kanitz; ausserdem waren die ausführlichen Beobachtungsreihen von Kohlrausch und anderen Gelehrten des Dalhousie College von Nutzen. Wie wir später sehen werden, fand ich Kohlrausch's Werte über die Leitungsfähigkeit für meinen Zweck ausreichend.

Professor Max Gregor hat gezeigt, dass man sowohl aus theoretischen Gründen als wegen der Weise wie die Ionisationscoefficienten und solche physikalischen Eigenschaften wie spezifische Schwere, Viscosität etc. wechseln, erwarten muss, dass der Wert irgend solcher Eigenschaft für eine einfache Lösung, die so mit Wasser verdünnt ist, dass die dissociierten und nicht dissociierten Moleküle als gegenseitig wirkungslos angesehen werden können, durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$P = P_w + k(1-a)n + l\,a\,n \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Hierbei ist P der numerische Wert der betreffenden Eigenschaft für die Lösung, P_w der Wert fur dieselbe Eigenschaft für Wasser unter denselben Bedingungen, n die Konzentration in Grammaquivalenten pro Volumeneinheit, a der Ionisationscoefficient des Elektrolytes in der Lösung und k und l Konstanten (Ionisationskonstanten).

Er hat ferner gezeigt, dass der Wert einer Eigenschaft für eine Mischung von zwei Elektrolyten durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$P = P_w + \frac{1}{p}\left[(k_1(1-a_1)n_1 + l_1 a_1 n_1)\frac{v_1}{v_1+v_2} + (k_2(1-a_2)n_2 + l_2 a_2 n_2)\frac{v_2}{v_1+v_2}\right] \; . \; . \; (2)$$

Mit n sind die Konzentrationen der Mischungen bezeichnet (die Elektrolyten mit 1 und 2) mit a die Ionisationscoefficienten der entsprechenden Elektrolyte in der Mischung, mit v die Volumina der Lösungen und mit p das Verhältnis des Volums der Mischung zu der Summe der Volumina der Lösungen.

Die Anwendung der ersten Gleichungen auf eine einfache Lösung ist, wie Professor Max Gregor gezeigt hat, von geringem theoretischem Interesse, dagegen ist die Anwendung der zweiten Formel auf Mischungen, da sie auf der Dissociationstheorie basiert und keine willkurlichen Konstanten enthält, von sehr bedeutendem Wert. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung (2) will die vorliegende Arbeit mit Mischungen der obenerwahnten Salzlösungen prüfen. Die Beobachtungen von Reyher, Wagner und Kanitz wurden über Lösungen gemacht, die stärker waren als die, fur welche die obigen Gleichungen aufgestellt wurden. Die Lösungen wurden jedoch als wahrscheinlich genügend verdunnt erachtet, um die Erwartung auf eine ähnliche Anwendbarkeit der Formeln zu gewährleisten.

Einfache Lösungen.

Für die Bestimmung der Ionisationskonstanten in Formel (1) und (2) müssen wir die Ionisationscoefficienten fur die vier Lösungen, die für jedes Salz von Reyher und Wagner untersucht sind, kennen. Unglücklicherweise waren alle Beobachtungen über die Viscosität dieser Salze bei 25° C gemacht, während alle brauchbaren Angaben über die Leitungsfähigkeit, aus denen man die Ionisationscoefficienten abgeleitet hatte, bei 18° C erlangt waren. Daher wurde es nötig, entweder die Werte für die Viscosität von 25° auf 18° zu reduzieren oder die Werte über die Leitungsfähigkeit von 18° auf 25°. Die letzte Reduktion wurde ausgefuhrt, da die Angaben für die erste nicht brauchbar waren. Viele Arbeit wurde da-

durch verursacht. Dann für die Bestimmung der Ionisationscoefficienten bei 25° war es nötig, die spezifische molekulare Leitungsfähigkeit bei 25° und dieselbe bei unbegrenzter Verdünnung bei 25° zu bestimmen.

Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung bei 25°.

Der Wert der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdunnung bei 25° für jedes Salz wurde aus Kohlrauschs Wert bei 18° mit Hülfe von Déguisnes Daten erhalten. Diese Angaben wurden angewendet bei der Bestimmung der specifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei 25° aus den Werten bei 18° für die drei schwachsten in Kohlrauschs und Déguisnes Tafeln angegebenen Lösungen. Dann wurde das Verhältnis $\frac{h_{25} - h_{18}}{h_{18}}$ bestimmt, bei dem μ_{25} und μ_{18} die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei 25° resp. 18° sind.

Die so erhaltenen Werte sind in der folgenden Tafel enthalten. Die Konzentration sind in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt und die spezifischen molekularen Leitungsfahigkeiten in Ausdrücken dieser Einheit und Kohlrauschs neuer Einheit für die Leitungsfähigkeit (ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Tafel I.

Konzentration	Spez. mol. Leitungsf. bei 18° C. (μ_{18})	Spez. mol. Leitungsf. bei 25° C. (μ_{25})	$\frac{\mu_{25} - \mu_{18}}{\mu_{18}}$
	Na Cl		
.0005	1085	1262	.163
.0002	1092	1270	.163
.0001	1097	1276	.163
	K Cl		
.0005	1283	1484	.156
.0002	1291	1494	.157
.0001	1295	1499	.157
	$^1/_2$ Ba Cl_2		
.0005	1183	1375	.162
.0002	1198	1394	.162
.0001	1205	1402	.163
	$^1/_2$ K_2 So_4		
.0005	1308	1516	.159
.0002	1327	1540	.160
.0001	1335	1549	.160
	$^1/_2$ Na_2 SO_4		
.0005	1083	1266	.169
.0002	1096	1281	.169
.0001	1105	1292	.169

Da man fand, dass für die zwei am stärksten verdünnten Lösungen eines jeden Salzes das Verhältnis $\frac{\mu_{25} - \mu_{18}}{\mu_{18}}$ konstant war, so kann man es annähernd auf unbegrenzte Verdünnung anwenden, da diese Lösungen ausserordentlich verdünnt sind. Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit schwächerer Lösungen bei verschiedenen Temperaturen waren nicht zur Hand. Der Verfasser benutzte den Wert des Verhältnisses für die Lösung von der Konzentration .0001 zur Berechnung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdunnung für 25° C.

Die folgende Tafel II giebt die Werte der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit für 25° C wie sie aus den Werten bei 18° erhalten sind. Für Kupfersulfat konnte diese Methode aus Mangel an Angaben nicht angewendet werden. Ein etwas zweifelhafter Wert, der von Bredig bestimmt war, wurde dafur benutzt. Die Leitungsfahigkeiten sind wie in Tafel I ausgedruckt.

Elektrolyt	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung	
	18° C.	25° C.
Na Cl.	1103	1283
K Cl	1312	1519
$^1/_2$ Ba Cl_2	1232	1433
$^1/_2$ K_2 SO_4	1350	1566
$^1/_2$ Na_2 SO_4	1141	1334
$^1/_2$ Cu SO_4	—	1423

Bestimmung des Jonisationscoefficienten bei 25° C. für einfache Lösungen.

Der Jonisationscoefficient für eine einfache Lösung ist das Verhältnis der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit zu der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung. Bevor dieses Verhältnis für 25° gefunden werden

konnte, war es notwendig, die Werte der spezifischen Leitungsfähigkeit bei 25° aus Kohlrauschs Werten, bei 18° mit Hülfe von Déguisnes und Kohlrauschs und Grotrians Temperaturcoefficienten zu bestimmen. Die Konzentrationen der Salzlösungen, für welche Kohlrausch Werte für die Leitungsfähigkeit angiebt, entsprechen nicht in allen Fällen den Konzentrationen der Lösungen, für die Reyher und Wagner die Viscosität bestimmten. Zu diesen Fällen (Konzentrationen 0.25 und 0.125) wurden die Werte für die specifischen Leitungsfähigkeiten bei 25° durch Interpolation erhalten. Tafel III giebt die Werte der specifischen Leitungsfähigkeit bei 25°, die wie oben aus den Werten bei 18° bestimmt worden sind, und die berechneten Jonisationscoefficienten bei 25°. Nur die Coefficienten sind angegeben, die bei der Berechnung der Viscositäten notwendig sind. Unter Kupfersulfat sind einige Werte für die Leitungsfähigkeit bei höherer Konzentration angeführt; dies war bedingt durch die für die Bestimmung der Jonisationscoefficienten angewendete Methode. Die Konzentrationen sind ausgedrückt wie in Tafel I und die Leitungsfähigkeiten in Kohlrauschs neuer Einheit.

Tafel III.

Konzentration	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 18° C.	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 25° C.	Ionisationscoefficienten bei 25° C.
	NaCl		
1.0	744.0	862	.672
0.5	404.5	469	.732
0.3	255.6	296	—
0.25	—	252	.786
0.2	176.4	205	—
0.125	—	131	.817
0.1	92.5	107	—
	KCl		
1.0	982.0	1128	.743
0.5	511.5	588	.774
0.3	315.9	363	—
0.25	—	308	.811
0.2	215.4	248	—
0.125	—	159	.838
0.1	111.9	129	—

Tafel III (Fortsetzung).

Konzentration	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 18° C.	Spezifische Leitungsfähigkeit bei 25° C.	Ionisationscoefficienten bei 25° C.
	$^1/_2BaCl_2$		
1.0	703.0	811	.566
0.5	388.0	448	.624
0.3	249.0	287	—
0.25	—	245	.684
0.2	173.4	200	—
0.125	—	130	.726
0.1	92.2	106	—
	$^1/_2K_2So_4$		
1.0	718.0	827	.528
0.5	393.5	453	.578
0.3	253.2	292	—
0.25	—	251	.640
0.2	177.8	205	—
0.125	—	135	.690
0.1	95.9	111	—
	$^1/_2Na_2So_4$		
1.0	508.0	591	.443
0.5	298.5	347	.520
0.3	199.8	230	—
0.25	—	201	.604
0.2	142.8	166	—
0.125	—	110	.662
0.1	78.4	91.4	—
	$^1/_2CnSo_4$		
2.631	458.0	534	—
2.194	421.0	489	—
1.0	258.0	297	.209
0.5	154.0	177	.249
0.3	106.5	122	—
0.25	—	107	.302
0.2	78.4	89.9	—
0.125	—	61.7	.347
0.1	45.0	51.6	—

Bestimmung der Ionisationskonstanten.

Tafel IV giebt die Werte der Ionisationskonstanten (k und l), die nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Angaben

der Tafeln III und V bestimmt sind, indem man die beobachteten Werte für die Viscosität der vier Lösungen eines jeden Salzes zu Grunde legte. Die verhältnismässige Grösse der Ionisationskonstanten scheint zu zeigen, dass die nicht dissociierten Moleküle den grösseren Einfluss auf das Wachsen der Viscosität ausüben, während die freien Ionen in einigen Fällen eine vermindernde Wirkung haben.

Tafel IV

Elektrolyse	k	l
NaCl	+ 0.11213	+ 0.089765
KCl	+ 0.30645	− 0.12289
$^1/_2 BaCl_2$	+ 0.20327	+ 0.061009
$^1/_2 K_2So_4$	+ 0.21347	+ 0.0088236
$^1/_2 Na_2So_4$	+ 0.30418	+ 0.13348
$^1/_2 CnSo_4$	+ 0.46500	− 0.058144

Tafel V zeigt einen Vergleich der berechneten und beobachteten Werte für die Viscosität einfacher Lösungen; die berechneten Werte wurden nach Gleichung (1) mit den Ionisationscoefficienten und -konstanten, wie sie in den oberen Tafeln angegeben sind, bestimmt. In dieser Tafel sind die Viscositäten auf Wasser von 25° C. bezogen, die Konzentrationen sind wie in Tafel I angeführt.

Tafel V.
Viscosität bei 25° C.

Konzentration	Beobachteter Wert	Berechneter Wert	Differenz
	NaCl (Reyher)		
1.0	1.0973	1.0971	$-0.0_3 2$
0.5	1.0471	1.0479	$+0.0_3 8$
0.25	1.0239	1.0236	$-0.0_3 3$
0.125	1.0126	1.0117	$-0.0_3 9$
	KCl (Wagner)		
1.0	.9872	.9874	$+0.0_3 2$
0.5	.9874	.9871	$-0.0_3 3$
0.25	.9903	.9896	$-0.0_3 7$
0.125	.9928	.9933	$+0.0_3 5$
	$^1/_2 BaCl_2$ (Wagner)		
1.0	1.1228	1.1228	$\pm 0.0_3 0$
0.5	1.0572	1.0572	$\pm 0.0_3 0$
0.25	1.0263	1.0265	$+0.0_3 2$
0.125	1.0128	1.0125	$-0.0_3 3$
	$^1/_2 K_2SO_4$ (Wagner)		
1.0	1.1051	1.1054	$+0.0_3 3$
0.5	1.0486	1.0476	$-0.0_2 1$
0.25	1.0206	1.0206	$\pm 0.0_3 0$
0.125	1.0078	1.0090	$+0.0_2 12$
	$^1/_2 Na_2SO_4$ (Wagner)		
1.0	1.2291	1.2286	$-0.0_3 5$
0.5	1.1058	1.1078	$+0.0_2 2$
0.25	1.0522	1.0502	$-0.0_2 2$
0.125	1.0235	1.0239	$+0.0_3 4$
	$^1/_2 CuSO_4$ (Wagner)		
1.0	1.3580	1.3556	$-0.0_2 24$
0.5	1.1603	1.1675	$+0.0_2 74$
0.25	1.0802	1.0767	$-0.0_2 35$
0.125	1.0384	1.0354	$-0.0_2 30$

Da Reyher und Wagner bei ihren Resultaten einen möglichen Fehler von ungefähr ± 3 in der dritten Dezimale annehmen, so ist die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten für alle Salze mit Ausnahme des Kupfersulfats vollkommen genügend. Beim Kupfersulfat ist die Uebereinstimmung nicht so gut. Beim Uebertragen der beobachteten Werte auf die Konzentration bemerkte man, dass die Punkte nicht auf einer glatten Kurve liegen, und dass der Punkt, welcher der Konzentration 0.5 entspricht, gänzlich entfernt von dieser Kurve liegt, sodass man annehmen kann, dieser beobachtete Wert sei nicht korrekt. Die schlechte Uebereinstimmung muss in diesem Falle teilweise dem bei der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung benutzten zweifelhaften Werte zugeschrieben werden. So scheint für alle Salze, Kupfersulfat vielleicht ausgenommen, Gleichung (1) die Viscosität einer Lösung innerhalb des experimentellen Fehlers und mit einer Konzentration von 1.0 bis 0.125 auszudrücken.

Mischungen von Lösungen.

Da beim Mischen von Lösungen der obenerwähnten Elektrolyten von den angegebenen Konzentrationen keine Volumenänderung eintritt, und da die gemischten Lösungen von gleichem Volumen und auch gleichmolekular sind, so reduziert sich die Gleichung (2) für den Wert einer Eigenschaft

bei einer Mischung zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion auf folgende Formel:

$$P = P_w + \frac{n}{2}\left[k_1 (1 - a_1) + l_1 a_1 + k_2 (1 - a_2) + l_2 a_2\right] (3)$$

n ist die Konzentration der Lösungen, k und l sind die oben erhaltenen Werte für einfache Lösungen der entsprechenden Elektrolyte. Bei der Anwendung dieser Gleichung zur Berechnung der Viscosität einer Mischung sind alle notwendigen Grössen mit Ausnahme von a, dem Ionisationskoeffizienten der Mischung, bekannt.

Bestimmung der Ionisationskoefficienten in der Mischung.

Die von Professor Mac Gregor vorgeschlagene Methode, um die Ionisationskoefficienten in einer Mischung zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion zu finden, beruht auf der Lösung folgender Gleichungen:

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_2}{V_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$N_1 O_1 + N_2 V_2 = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

$$\frac{a_1}{V_1} = f_1(V_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

$$\frac{a_2}{V_2} = f_2(V_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Die Elektrolyten sind mit 1 und 2 bezeichnet, die Konzentrationen der Mischungen mit N_1 und N_2, ihre Ionisationskoeffizienten mit a_1 und a_2, und ihre örtliche Verdünnung (in Litern pro Gramm Aequivalent) mit V_1 und V_2. Die örtlichen Verdünnungen sind die Verdünnungen der Elektrolyten in den Gegenden der Mischungen, wo sie sich, wie man annimmt, finden, oder die Verdünnung der isohydrischen Lösungen. Seine graphische Methode, diese Gleichungen zu lösen, bedingt das Entwerfen von Kurven für Verdünnung und Konzentration, welche, da sie grosse Krümmungen für mässig verdunnte Lösungen haben, nur dann mit der erforderlichen Genauigkeit entworfen werden können, wenn eine grosse Anzahl von Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit zur Verfügung steht. Wie schon oben erwähnt, waren bei diesen Salzen ausgedehnte Beobachtungsreihen über die Leitungsfähigkeit erforderlich. Sie waren jedoch alle bei 18° C. aufgestellt und mussten daher auf 25° reduziert werden, bevor sie gebraucht werden konnten. Um diese Arbeit so viel wie möglich zu verringern, ersann ich eine andere Art der Lösung, die nur eine verhältnismässig kleine Zahl von Beobachtungen verlangt. Sie baut sich auf der Thatsache auf, dass die Kurve der spezifischen Leitungsfähigkeit und Konzentration eines Elektrolyten nur eine einfache Krummung darstellt und dass sie daher mit grosser Genauigkeit aus einer kleinen Anzahl von Beobachtungen entworfen werden kann.

Die obigen Gleichungen können wie folgt ausgedrückt werden. Da

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{\mu_1}{V_1 \mu_{\infty_1}} = \frac{k_1}{\mu_{\infty_1}}, \text{ ist} \quad . \quad . \quad (8)$$

$$\text{und } \frac{a_2}{V_2} = \frac{k_2}{\mu_{\infty_2}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

(k_1 und k_2 sind die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Elektrolyten in den Gegenden, die sie in der Mischung einnehmen, μ_∞ die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung für jeden Elektrolyten), so erhält Gleichung (4) folgende Form:

$$\frac{k_1}{\mu_{\infty_1}} = \frac{k_2}{\mu_{\infty_2}};$$

$$\text{oder } k_1 = \frac{\mu_{\infty_1}}{\mu_{\infty_2}} k_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

Aus Gleichung (5) erhalten wir

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

wo C_1 und C_2 die örtlichen Konzentrationen bezeichnen. Die Gleichungen (6) und (7) basieren auf der Thatsache, dass bei einer bestimmten Temperatur die Leitungsfähigkeit nur eine Funktion der Konzentration ist. Sie nehmen daher folgende Formen an:

$$k_1 = f_1(C_1) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

$$\text{und } k_2 = f_2(C_2) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Man hat nun vier Gleichungen (10—13) für die Bestimmung der vier unbekannten Grössen: k_1; k_2; C_1 und C_2.

Diese Gleichungen können graphisch gelöst werden. Gleichung (12) wendet man beim Entwerfen einer Kurve an, die als Abscissen die Werte der spezifischen Leitungsfähigkeiten hat und als Koordinaten die entsprechenden Werte der Konzentrationen. Bevor man Gleichung (13) anwendet, werden die Werte der Leitungsfähigkeit mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty_1}}{\mu_{\infty_2}}$ multipliziert. Dann werden diese neuen Werte auf die entsprechenden Konzentrationen übertragen und zwar auf dasselbe Koordinatenpapier. Auf diesen beiden Kurven findet man zwei Punkte, einen

auf jeder Kurve, welche eine gemeinsame Abscisse haben, entsprechend Gleichung (10), und die Ordinaten C_1 und C_2, die bei Einsetzen in Gleichung 11 derselben genügen.

Diese Punkte können nach zwei oder drei Versuchen gefunden werden. Auf diese Weise hat man k_1, C_1 und C_2 bestimmt; k_2 findet man, indem man k_1 mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty_2}}{\mu_{\infty_1}}$ multipliziert. Aus Gleichung (8) und (9) erhält man a.

Resultate der Berechnungen bei Mischungen.

Die folgende Tafel enthält die erforderlichen Angaben für die Berechnung der Viscosität der Mischungen von Salzlösungen nach Formel (3). Sie zeigt die Uebereinstimmung der so berechneten mit den beobachteten Werten. Die Ionisationskoeffizienten der Salze in der Mischung sind wie oben bestimmt, die Konzentrationen sind wie in den vorhergehenden Tafeln ausgedrückt.

Konzentration der Lösungen		Ionisationskoeffizienten in der Mischung		Beobachtete Werte	Berechnete Werte	Differenz
KCl	NaCl	KCl	NaCl			
1.0	1.0	.745	.667	1.0390	1.0419	$+ 0.0_229$
0.5	0.5	.775	.728	1.0180	1.0173	$- 0.0_27$
0.25	0.25	.807	.783	1.0070	1.0069	$- 0.0_21$
KCl	$^1/_2 BaCl_2$	KCl	$^1/_2 BaCl_2$			
1.0	1.0	.756	.552	1.0429	1.0533	+ 0.0101
0.5	0.5	.779	.613	1.0159	1.0220	$+ 0.0_261$
0.25	0.25	.811	.675	1.0049	1.0082	$+ 0.0_233$
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 Na_2SO_4$			
1.0	1.0	.535	.434	1.1660	1.1670	$+ 0.0_21$
0.5	0.5	.597	.517	1.0773	1.0768	$- 0.0_25$
0.25	0.25	.641	.604	1.0334	1.0354	$+ 0.0_22$
$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$	$^1/_2 K_2SO_4$	$^1/_2 CuSO_4$			
1.0	1.0	.559	.152	1.2240	1.2423	+ 0.0183
0.5	0.5	.612	.210	1.1060	1.1107	$+ 0.0_247$
0.25	0.25	.668	.256	1.0485	1.0510	$+ 0.0_225$

Kainitz nimmt bei seinen beobachteten Werten einen möglichen Fehler von ± 3 in der dritten Dezimale an.

Wenn man die vielen Berechnungen in Betracht zieht, die zur Feststellung der berechneten Werte erforderlich sind (zuerst muss man die spezifische molekulare Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung für 25° bestimmen, dann die Ionisationskoeffizienten bei 25° aus den Angaben für 18° und endlich die Ionisationskoeffizienten für Salzmischungen nach der graphischen Methode), so muss die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten als sehr gut bezeichnet werden. Dies ganz besonders bei den Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und bei den Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumsulfat, bei denen die Differenzen alle innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers liegen. Bei stärkeren Lösungen Kaliumchlorid, Bariumchlorid, Kaliumsulfat und Kupfersulfat liegen die Differenzen nicht innerhalb der Grenzen des experimentellen Fehlers; aber man durfte keine bessere Uebereinstimmung erwarten. Jedoch muss bemerkt werden, dass sich die Differenzen in den betreffenden Fällen mit der Verminderung der Konzentration dem experimentellen Fehler nähern. Beobachtungen über die Viscosität von schwächeren Lösungen dieser Salze waren nicht brauchbar.

Aus diesen Resultaten kann man daher schliessen, dass die Viscosität von Mischungen verdunnter Salzlösungen mit Hilfe der Dissociationstheorie innerhalb der Grenzen

des experimentellen Fehlers vorherbestimmt werden kann, und zwar aus Angaben, die sich nur auf die Viscositat und Leitungsfahigkeit der Lösungen beziehen.

REFERATE.

Galvanische Niederschläge auf Aluminium. (Die Elektrizität 1900. VII. 154.)

Seitdem das Aluminium zur Fabrikation einer grossen Menge verschiedener Gegenstande benutzt wird, hat man auch versucht, ihm eine beliebige Färbung zu geben, oder dasselbe mit anderen Metallen durch mechanisches Auftragen oder auf galvanischem Wege zu überziehen.

Die bisher zu dem angedeuteten Zwecke benutzten Verfahrungsweisen scheinen noch keineswegs für die industrielle Anwendung befriedigende Resultate ergeben zu haben. Man hat jedoch versucht, das Aluminium mit Silberamalgam zu überziehen, indem man den betreffenden Gegenstand in ein kochend heisses Bad von Doppelt-Cyansilber und Quecksilber eintaucht.

Nach einem anderen Verfahren zur galvanischen Ueberziehung des Aluminiums wird der Gegenstand in eine Losung von Kupferacetat, Eisenacetat, Salmiak und suspendiertem feinen Schwefel eingetaucht und dann mittelst einer Kratzbürste aus Messingdraht kräftig behandelt. Die Schwierigkeit, Aluminium mittels sauerer Kupferlosung einfach auf rein chemischem Wege zu überziehen, beruht in der Thatsache, dass man dadurch sehr selten nur eine fest anhaftende Kupferschicht erhält. Das beste derartige Bad, um Aluminium zu verkupfern, besteht aus einer Losung von Kalium-Kupferoxalat mit freier Oxalsäure und freiem Chlorammonium.

Man hat ferner auch in der bekannten Mannesmann'schen Rohrenfabrikation versucht, Aluminium auf galvanischem Wege zu verkupfern, wobei aber dasselbe vorläufig mit einer adhärierenden Metallschicht überzogen wird. Hierzu sind zwei Verfahrungsweisen in Anwendung gekommen, nämlich erstens ein Schmelzprozess und zweitens ein Siedeprozess.

Im ersten Falle wird die zur Reduktion des Metalls anzuwendende geloste Metallverbindung mittels einer Reduktionsflamme, d. h. unter Abschluss von Luft, bis auf etwa 50° C. erhitzt. Diese Lösungen dürfen das Aluminium nicht angreifen, sondern müssen sich gleichmässig auf der Oberfläche ansetzen Nach dem Trocknen wird bis zur Schmelztemperatur erwärmt, um einen dünnen, aber fest anhaftenden Ueberzug zu erhalten.

Der Aluminiumartikel wird dann mit einer Gold- oder Silbermasse, wie man sie zur Verzierung von Porzellan und Glas verwendet, abgerieben. Nach vollständiger Trocknung wird der Gegenstand in einer Muffel einer Temperatur von 450° bis 500° ausgesetzt.

Man kann auch den wie vorher angebeizten Gegenstand mit einem Brei aus 14 bis 22 Teilen Bleiborat und 1 bis 5 Teilen Kupferoxyd und Terpentinol einreiben. Die Oberfläche wird dadurch mit einer feinen Haut von kupferhaltigem Blei überzogen.

Zur Versilberung des Aluminiums wird eine Losung von 14 bis 24 Teilen Silbernitrat, 4 bis 9 Teilen Wasser und 14 Teilen Alkohol angewendet.

Diese Losung wird unter Lichtabschluss in eine zweite Losung gegossen, welche 40 bis 53 Teile Alkohol, 2 bis 3 Teile Zitronensäure, 4 bis 6 Teile Chlorcalcium und 22 bis 29 Teile Collodium enthält.

Mit dieser Lösung bestreicht man die Gegenstände, lässt den Anstrich trocken werden und erwärmt sie in einem Ofen wie vorher. Hierdurch überziehen sich die Gegenstände mit einer weisslichen, fest anhaftenden Silberhaut.

Das zweite Mannesmann'sche Verfahren beruht auf Ansieden. Man beizt zuerst die Aluminiumgegenstände in einem Bade, welches folgendermassen bereitet wird: Man lost Zinkpulver in kochender Salpetersäure, dekantiert die Flüssigkeit und verdünnt sie mit 5 bis 12 Teilen Wasser; diese Losung erhitzt man bis zum Sieden und taucht alsdann die Aluminiumgegenstände hinein, wodurch dieselben sich sofort mit einer fest anhaftenden Zinkschicht überziehen. Ein zweites Bad besteht aus 1 Teil Eisenchlorür oder Kupferchlorür in 6 bis 12 Teilen Wasser gelost. Diese Losung wird auf 50° C. erhitzt, und dann werden die Aluminiumgegenstände hineingetaucht, wodurch sich dieselben mit Kupfer oder Eisen überziehen. Unter Umständen soll es vorteilhaft sein, diesem Bade noch 2 Teile Chlorcalium hinzuzufügen. Ein drittes Bad wird bereitet, indem man einer konzentrierten Losung von Kupfervitriol 0,5 bis 2 pCt. Chlorcalcium zufügt, die Losung bis zum Sieden erhitzt und die Aluminiumgegenstände hineintaucht, worauf man das Bad mit Wasser auf das doppelte Volumen bringt. Das Aluminium überzieht sich dabei mit einer fest anhaftenden Kupferhaut. Hierauf kann man die Gegenstände noch auf galvanischem Wege mit einem mehr oder minder starken Kupferüberzug versehen.

Damit man auf diese Weise gute Ueberzüge von anderen Metallen auf Aluminiumgegenstanden erhalt, muss die Oberfläche vollstandig rein sein, was bei allen derartigen Versuchsweisen ein Haupterfordernis für das Gelingen ist.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrode. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co in Hamburg. — D. R. P. 108632.

Der aus nicht leitendem Stoff bestehende Rahmen *b* umschliesst den aus dünnem Bleiblech hergestellten und mit fensterartigen Durchbrechungen *a* versehenen Stromleiter. Querstege *c* aus nicht leitendem Stoff verbinden die senkrechten Rahmenteile. Der Stromableiter ist mit Ausnahme der angespitzten Kanten *d* mit einem festhaftenden Ueberzug *f* versehen und weist lange schmale Durchbrechungen auf, durch die aus

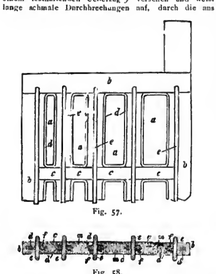


Fig. 57.

Fig. 58.

nicht leitendem Stoff bestehende Gitterstäbe *e* gesteckt werden. Letztere treten nach beiden Seiten aus dem Rahmen hervor, halten zwischen sich die wirksame Masse *m* und versteifen die Elektrode.

Carbidzuführungsrohr für Acetylenentwickler. John Howard Ross in Aston, Engl. — D. R. P. 108635.

Dieses Zuführungsrohr unterscheidet sich von den bekannten Rohren derselben Art dadurch, dass nur zur Herbeiführung der Abgabestellung die Mitwirkung der Glasglocke erforderlich ist, während der Rückgang des Rohres in die Ruhe- bezw. Abschlussstellung mit Hülfe eines Gegengewichtes, mithin selbstthätig erfolgt.

Verfahren zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceingruppe mit Hülfe des elektrischen Stromes. — Société chimique des Usines du Rhône, anc. Gilliard, P. Monnet & Cartier in Lyon. — D. R. P. 108838.

Durch Einwirkung von Halogenen auf Fluoresceine in alkalischer Lösung unter dem Einfluss des elektrischen Stromes können die Eosine in grosser Reinheit erhalten werden. Diese Umwandlung lässt sich mit der theoretischen Menge Halogen ausführen, was bei Brom und Jod sehr wichtig ist. Nebenprodukte, wie sie bei der gewöhnlichen Darstellungsweise der Eosine, Erythrosine u. s. w. auftreten und die Ausbeute an seinem Farbstoff beeinträchtigen, treten bei dem vorliegenden Verfahren nicht auf. Dieser glatte Reaktionsverlauf ist dadurch erreicht worden, dass das Halogen in den Anodenraum gegeben wurde, so dass die Halogenwirkung in erster, eine event. oxydierende Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes nur in zweiter Linie zur Wirkung kommt.

Es wird z. B. 1 kg Fluorescein in einer Lösung von 1 kg Soda in 30 kg Wasser gelöst, und 1 kg Brom unter Umrühren eingetragen. Die Lösung wird sodann der Elektrolyse unterworfen, welche in einem mit Diaphragma versehenen Gefäss vorgenommen wird. Eine verdünnte Lösung von Natronlauge oder Soda dient als Kathodenflüssigkeit. Als Kathode verwendet man Eisenblech oder Eisendrahtnetz, als Anode Platindrahtnetz. Man elektrolysiert mit einer Stromstärke von 2 bis 3 Amp. pro Quadratmeter, während man die Flüssigkeit durch eine geeignete Vorrichtung in Bewegung hält. Je nach der Dauer der Elektrolyse ist man in der Lage, Töne vom Orangegelb bis zum bläulichen Rot zu erzielen. Man unterbricht die Elektrolyse, wenn die gewünschte Nüance erhalten ist. Die Flüssigkeit wird dann in bekannter Weise auf Eosin verarbeitet, welches in den meisten Fällen ohne weitere Reinigung in den Handel gebracht werden kann.

Oder es wird 1 kg Fluorescein in einer Lösung von 1 kg Soda in 30 kg Wasser gelöst. Danach werden 1,5 kg fein gemahlenes Jod eingetragen. Nachdem letzteres in Lösung gegangen, wird die Elektrolyse vorgenommen, wie im Beispiel 1 ausgeführt ist. Durch Aufarbeitung der Lösung erhält man das volle, in bläulichroten Tönen färbende Tetrajodfluorescein (Erythrosin).

Ersetzt man in den angeführten Beispielen das Fluorescein durch Di- und Tetrachlorfluorescein und verfährt wie dort angegeben, so erhält man bromierte und jodierte Di- und Tetrachlorfluoresceine.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Ernst Andreas in Dresden. — D. R. P. 108921.

Die Oberfläche der Bleiplatten wird mittelst einer Feilenhaumaschine aufgerauht, um mit Vergrösserung der wirksamen Oberfläche durch die schräg in die Platte eingreifenden Vertiefungen einen guten Halt für die wirksame Masse zu schaffen.

Behandlung von Kupfer-, Nickel-, Kobalt-, Blei- und Silber-Erzen im elektrischen Ofen. Compagnie Electro-Métallurgique des Procédés Gin et Leleux in Paris. — D. R. P. 108946.

In einem elektrischen Ofen sind die Elektroden aus einem solchen Metall gebildet, dessen Verbindungswärme mit den Metalloiden grösser ist als die der in dem Erze enthaltenen Metalle. Hier dient der Strom, der ein Gleich- oder Wechselstrom sein kann, nur zur Erzeugung einer für die Reaktion nötigen Temperatur. Die Substituierung des Metalles der Elektroden vollzieht sich dann von selbst, ohne dass der Strom einem anderen Zwecke als der Hervorrufung und Erleichterung dieser Reaktion dient, und um die Stetigkeit in den Operationen zu ermöglichen.

Galvanisches Element mit zwei konzentrischen Zinkcylindern. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Hydrawerk in Berlin. — D. R. P. 108964.

Der innerhalb der hohlen Kohlenelektrode *k* stehende Zinkcylinder *r* ist mit dem die Kohlenelektrode *k* umgebenden Zinkcylinder *z* durch senkrechte Stege *a*, welche durch Längsschlitze *b* der Elektrode *k* hindurchgehen, verbunden. In die Längsschlitze *b* der Elektrode *k* sind zu beiden Seiten der Stege *a* Streifen aus Isolierstoff eingefügt, die eine Verschiebung der Kohlen- und Zinkelektroden untereinander verhindern. Die Streifen können so lang gewählt werden, dass sie die Längsschlitze *b* vollständig ausfüllen. Dadurch wird der Hohlraum der Elektrode *k* gegen den diese umgebenden Raum vollständig abgeschlossen und kann, während dieser mit einer mehr oder weniger festen Erregerpaste gefüllt ist, selbst mit einer Erregerflüssigkeit angefüllt sein.

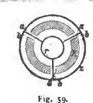


Fig. 59.

ALLGEMEINES.

Elektrische Kraftübertragung auf 320 Kilometer Entfernung. Die Entfernung, auf welche eine Energieübertragung vermittels Elektrizität noch wirtschaftlich genug erscheint, hängt bekanntlich von dem Preise der Arbeitseinheit an der Verbrauchsstelle ab und dieser ist wieder durch den Preis der Kohle bedingt. Ist der letztere ein hoher und steht in wenn auch bedeutender Entfernung eine Wasserkraft zur Verfügung, so kann eine elektrische Kraftübertragung immerhin noch einen nicht unbedeutenden Nutzen abwerfen. — Ein Beispiel hierfür ist das Projekt einer elektrischen Kraftübertragung im Staate Mexiko, nach welchem von einem Wasserfalle aus eine Energie von 1000 PS mittels Dreiphasenstrom bei einer Spannung von 50.000 Volt auf 320 km Entfernung geleitet werden soll. Die diesbezügliche Rechnung ergiebt, dass das Gewicht der Kupferleitung 232.000 kg beträgt und einen Geldaufwand von etwa 400.000 K erfordert. Die 8000 Leitungsmaste und die Herstellung der Leitung sind ebenfalls mit 400.000 K berechnet. Das Wasserwerk ist mit 200.000 K und die elektrische Anlage mit 400.000 K veranschlagt, so dass sich ein Gesammterfordernis von 1,400.000 K ergiebt. Die Kapitalszinsen und die Betriebskosten sind mit 20% angenommen, daher sich die jährlichen Auslagen auf 280.000 K stellen. Demnach könnte die jährliche Pferdekraftstunde mit 280 K abgegeben werden. Da jedoch infolge grosser Entfernung und schlechter Wege die Tonne Kohle sich an Ort und Stelle auf 160 K und somit die jährliche Dampfpferdekraftstunde auf etwa 500 K stellt, so kann die jährliche elektrische Pferdekraftstunde leicht um 400 K verkauft und somit ein recht ansehnlicher Gewinn erzielt werden.

Die Ausführung einer elektrischen Kraftübertragung mit 50.000 Volt unterliegt bei dem heutigen Stande der Elektrotechnik keiner Schwierigkeit mehr, wenn die Leitungsdrähte der hohen Spannung entsprechend genügend weit von einander entfernt geführt und Transformatoren im Oelbad verwendet werden.

Wettbewerb für Isolierhandschuhe. Die »Association des industriels de France contre les accidents du travail« eröffnet einen internationalen Wettbewerb für Isolierhandschuhe zum Gebrauche für Arbeiter bei elektrischen Anlagen. Die Handschuhe müssen Hände und Vorderarme wirksam schützen, haltbar und gegen die Spannung des elektrischen Stromes, sowie gegen Durchlöcherungen, die durch mangelhafte Beschaffenheit von Kupferdrähten u. dergl. entstehen können, widerstandsfähig sein; sie müssen bequem zu tragen sein, für alle Hände passen und den Fingern hinreichende Freiheit zum Arbeiten gewähren. Bewerber wollen zwei Paar Handschuhe nebst Beschreibung vor dem 31. Dezember 1900 bei dem Präsidenten der genannten Vereinigung in Paris einreichen. Die Prüfung wird durch eine besondere Kommission vorgenommen werden. Für den Erfinder der besten Handschuhe ist ein Preis von 1000 Fr. ausgesetzt; die Verteilung dieses Betrages unter mehrere Bewerber bleibt jedoch vorbehalten.

Ueber die Entwickelung der elektrotechnischen Industrie in der Schweiz heisst es in einem amtlichen Berichte: »Es ist anzunehmen, dass sich die elektrotechnische Industrie im Kanton Wallis in den nächsten Jahren — es sind bereits verschiedene Konzessionen für die Ausnützung der natürlichen Wasserkräfte vergeben — weiter ausdehnen und erfolgreich mit dem Auslande konkurrieren wird, da sowohl die Kräfte als auch die Löhne billig, die Bahnverbindungen für den Export günstig sind und sich mit der Eröffnung des Simplon-Tunnels noch weit günstiger gestalten werden. Zu diesen Vorteilen gesellt sich der wichtige Umstand, dass die Regierung des Kantons den industriellen Unternehmungen äusserst wohlwollend und fördernd entgegenkommt.«

PERSONALIA.

Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft. Dem Generaldirektor der Gesellschaft, Ingenieur Emil Rathenau, ist von S. M. dem König der Charakter als Geheimer Baurat verliehen worden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21a. P. 10684. Vorrichtung zum Schutze des beim Fernsprecher Beschäftigten vor zufällig in die Fernsprechleitung übertretenden hochgespannten Starkströmen. — Dr. Johann Puluj, Prag.

Kl. 21a. K. 18722. Bildertelegraph nach Art der Gray'schen Schreibtelegraphen. — Franz Eugen Klein, Dresden, Werderstr. 12.

Kl. 21a. K. 19464. Optischer Empfänger für Bildertelegraphen. — Franz Eugen Klein, Dresden, Werderstrasse 12.

Kl. 21b. M. 16190. Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. — Pascal Marino, Brüssel.

Kl. 21b. A. 6985. Sammlerelektrode, Zus. z. Patent 104243. — Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke A. G. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, Köpenickerstr. 154.

Kl. 21h. A. 5822. Verfahren der elektrischen Erhitzung schwer schmelzbarer Substanzen. — Aktiengesellschaft für Trebertrocknung, Cassel.

Kl. 21h. E. 6626. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21b. B. 25027. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary, St. Petersburg, Isaac'splatz Ecke der Poststr. Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21b. D. 10159. Sammlerelektrode. — Louis David, Paris. Vertr.: Dr. Joh. Schanz u. Wilh. Kortüm, Berlin, Leipzigerstr. 91.

Kl. 21c. B. 25088. Verfahren zur Regelung aus Sammlerbatterien gespeister Motoren. — Marie Joseph Barreau, Puteaux, Seine; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 21c. H. 23046. Isolierrohr aus Metall mit Kautschukeinlage. — Harburger Gummi-Kamm Co., Hamburg.

Kl. 21c. S. 12510. Elektrische Schmelzsicherung mit mechanischer Zerreissung des Lichtbogens. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin, Markgrafenstrasse 94.

Kl. 21f. B. 25427. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. — André Blondel, Paris, 41 Avenue de la Bourdonnais; Vertr.: Carl Fr. Reichelt, Berlin, Luisenstr. 36.

Kl. 21f. P. 10061. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Firma Carl Pieper, Berlin, Hindersinstrasse 3.

Kl. 21f. S. 13150. Elektrischer Glühkörper. — Léon de Somzée, Brüssel, Rue de Palais 22.

Kl. 21f. A. 5769. Vorrichtung zum Erhitzen von Elektrolytglühkörpern durch an die Elektroden des Betriebsstromes angelegte elektrische Heizkörper und zum selbsthätigen Ausschalten derselben. R. Adam, Berlin, Goebenstr. 7.

Kl. 40a. D. 10272. Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurig-flüssige Elektrolyse. — James Douglas Darling u. Charles Leland Harrison, Philadelphia.

Kl. 48a. P. 11539. Zinkbad, welches die elektrolytische Verzinkung profilierter Gegenstände unter Zuhilfenahme plattenförmiger Anoden ermöglicht. — Dr. Wilhelm Pfanhauser jun., Wien.

Erteilungen.

Kl. 12i. 113932. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12i. 113933. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid. — Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21b. 113727. Verfahren zur Herstellung der Bleiumrahmung bei aus einzelnen Bleistreifen bestehenden Elektroden durch Umgiessen von flüssigem Blei. — K. J. Gülcher, Charlottenburg, Kantstr. 18.

Kl. 21b. 113726. Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — E. W. Jungner, Stockholm.

Kl. 21b. 113725. Sammlerelektrode. — Th. Bengough, Toronto, Canada.

Kl. 12g. 113705. Verfahren zur Herstellung einer Kontaktmasse. — J. Klaudy u. O. Efrém, Wien.

Kl. 40b. 113935. Verfahren zur Erhöhung der Bearbeitungsfähigkeit des Aluminiums. — Deutsche Magnalium-Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, Unter den Linden 29.

Kl. 40a. 113711. Verfahren zur Trennung des Goldes von Arsen, Antimon, Tellur u. s. w. bei der Verarbeitung goldhaltiger Erze durch Aufschliessen mittelst Alkalisulfid und Schwefel. — J. Diether, Niederlahnstein, u. M. Merz, Call i. d. Eifel.

Kl. 48a. 113870. Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl.; Zus. z. Pat. 112186. — »Columbus«, Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 48a. 113871. Anodenträger für galvanische Bäder. — Dr. M. Kugel, Berlin, Schönebergerufer 40, und C. Steinweg, Lüdenscheid.

Kl. 48b. 113816. Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. — E. Mies, Büdesheim, Rheinhessen.

Kl. 48b. 113872. Verfahren, das beim Verzinken von Röhren an deren Innenwänden haftende überflüssige Zink zu entfernen. — Firma F. A. Neumann, Eschweiler.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21e. 137095. Akkumulatorenzellenschalter für drei Ladestellungen mit jedesmaligem Ausschluss einer anderen Zellengruppe und einer besonderen Entladestellung zur Hintereinanderschaltung aller Zellengruppen. — Arthur Löwit, Wien; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 21d. 136977. Aus Aluminium in einem Stück gegossenes Magnet-Spulengehäuse, welches an den Breitseiten halbkreisförmig gebogen ist, innerhalb der abgerundeten Ecken Fortsätze und an der einen Breitseite rinnenförmige Vertiefungen hat. — Watt, Akkumulatoren-Werke Akt.-Ges., Zehdenick.

Kl. 21. 136577. Elektrodenstab für Akkumulatoren mit einer festen, durch konische, nichtmetallische Massehehälter gehenden Kontakt- und Entgasungsleitung. — Paul Schaefer, Bromberg, Bahnhofstr. 19.

Kl. 21. 136628. Trockenelement mit Glycerinabschluss. — Paul Strache, Leipzig, Kirchstr. 83.

Kl. 21. 136748. Aufhängevorrichtung für galvanische Batterien aus um die Behälter zu legenden, kettenartig an einander hängenden, gelenkig mit einander verbundenen Ringen und in diese eingehängten federnden Drähten. — Joh. Lingenböl, Göggingen, Bayern.

Kl. 48e. 136613. Feuerungseinrichtung zum Einbrennen der Emaillefarbe in Eisschränken, bestehend aus einem Gestell mit mehreren übereinanderliegenden Rosten. Hermann Demant und Albert Vieweg, Leipzig-Connewitz, Bornaischestr. 35.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 7. 1. Oktober 1900.

ÜBER DIE
ELEKTROSYNTHESE VON DIKETONEN UND KETONEN.

Von Dr. *Hans Hofer.*

Die in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 28. 2427 von mir und dem leider zu früh verstorbenen Herrn Prof. v. Miller veröffentlichte elektrosynthetische Reaktion, welche auf der Elektrolyse von Salzen organischer Säuren mit fettsauren Salzen beruht, und den Lesern dieser Zeitschrift durch den Aufsatz von M. Krüger (V. Jahrg. p. 36) bekannt sein dürfte, ist mittlerweile bei einer sehr grossen Anzahl von organischen Säuren geprüft worden. Sie erwies sich dabei von fast allgemeiner Anwendbarkeit nicht nur bei solchen organischen Säuren, welche die Kolbe'sche Reaktion (s. darüber E. Z. V. 31.) eingehen, sondern auch bei vielen anderen, bei denen dies nicht der Fall ist. In erster Linie wurden bei unseren Untersuchungen natürlich die Salze solcher Säuren beider Art benutzt, die schon früher für sich elektrolysiert wurden und deren elektrolytisches Verhalten bekannt war. Die mit denselben erzielten Erfolge lenkten aber das Augenmerk auch auf andere Gruppen von Säuren, die bisher noch nicht der Elektrolyse unterworfen wurden. Von diesen haben sich besonders die Ketonsäuren, sowohl aus der Fett- als auch aus der aromatischen Reihe, sehr günstig erweisen, und es sollen im folgenden die Resultate, die bei denselben erhalten wurden, mitgeteilt werden.

Vorläufig konnten nur Vertreter der α- und γ-Ketonsäuren, Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Benzoylameisensäure, Benzoylpropionsäure der Elektrolyse unterworfen werden, die β Ketonsäuren, deren einfachster Vertreter die Acetessigsäure ist, sind als solche so zersetzlich, dass es nicht gelungen ist, dieselben oder ihre Kalisalze in grösseren Mengen darzustellen. Es sollen aber diese Versuche besonders bei aromatischen β-Ketonsäuren wiederholt werden.

Wie schon gesagt, sind die Ketonsäuren bisher noch nicht Gegenstand der elektrolytischen Untersuchung gewesen. Es war also nötig, bevor an die beabsichtigte Untersuchung gegangen werden konnte, festzustellen, wie sich die Salze derselben bei der Elektrolyse verhalten, insbesondere ob sie synthetisch (d. h. nach dem Schema des essigsauren Kaliums) reagieren, oder nicht. Es zeigte sich bei den Ketonsäuren der Fettreihe (bei den aromatischen ist die Untersuchung noch nicht zum Abschluss gelangt) dass sowohl die α- als auch die γ- Ketonsauren in synthe-

tischem Sinne reagieren; so liefert das brenztraubensaure Kalium Diacetyl, das lävulinsaure Kalium das 2,7-Oktandion nach folgenden Gleichungen:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-CO-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CO-CH_3}_{\text{Diacetyl}} + 2\,CO_2$$

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = \underbrace{\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2 \end{matrix}}_{\text{2,7-Oktandion}} + 2\,CO_2.$$

Aber ein auffälliger Unterschied ist dabei zu konstatieren. Bei der Brenztraubensäure entsteht nur wenig Diacetyl, es tritt also die elektrosynthetische Reaktion nur in bescheidenem Masse ein, während die Lävulinsäure zum grössten Teile synthetisch reagiert und mit Leichtigkeit bis zu 50% der theoretischen Menge Oktandion liefert. Die Ursache dieses Verhaltens liegt natürlich in der verschiedenen Stellung der Gruppe $-CO-$ zur Carboxylgruppe. Bei der Brenztraubensäure ist sie direkt mit der Carboxylgruppe verbunden; wird also an der Anode aus dem Säurerest Kohlendioxyd abgespalten, so bleibt die Gruppe CH_3-CO-, die Acetylgruppe übrig, die ein grosses Bestreben hat in Essigsäure überzugehen und zu diesem Zweck die nötige Menge von OH-Ionen an der Anode vorfindet. In der That bildet sich Essigsäure in grossen Mengen. Nur ein kleiner Teil entzieht sich dieser Reaktion und liefert das Diacetyl. Bei der Lävulinsäure dagegen sind zwischen der CO-Gruppe und dem Karboxyl noch 2 Methylengruppen eingeschoben; der nach Abspaltung von Kohlendioxyd verbleibende Rest $CH_3-CO-CH_2-CH_2-$ hat nach den bisher gemachten Erfahrungen wenig Neigung, mit OH zu reagieren, so dass 2 solcher mit einander reagieren können und Oktandion liefern. Aber unzugänglich gegen Oxydation ist auch er nicht, denn unter den Elektrolysenprodukten findet sich Essigsäure, und solche kann nur entstehen, wenn im Rest $CH_3-CO-CH_2-CH_2$ die beiden Methylengruppen durch Oxydation abgetrennt werden, dann bleibt auch hier die Acetylgruppe, die in Essigsäure übergeht. Das Produkt der Oxydation der beiden Methylengruppen dürfte hauptsächlich Kohlenoxyd sein, denn dasselbe findet sich bei der Elektrolyse des lävulinsauren Salzes im Gegensatz zur Brenztraubensäure in grösseren Mengen unter den am positiven Pol entwickelten Gasen.

Nachdem so festgestellt war, dass die Brenztraubensäure und die Lävulinsäure in synthetischem Sinne reagierten, war es umsomehr zu erwarten, dass bei der Elektrolyse von Mischungen der Salze derselben mit fettsauren Salzen die entsprechenden synthetischen Produkte, und zwar Ketone entstünden. So musste die Elektrolyse von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium neben den Produkten jedes einzelnen der beiden Salze (Aethan und Diacetyl) noch Aceton ergeben nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3\ \ COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_3}_{\text{Aceton.}} + 2\,CO_2$$

Es entsteht auch Aceton, allerdings in nicht bedeutenden Mengen. Dabei wurde die auffallende Erscheinung beobachtet, dass der positive Elektrolyt, der bei der Verwendung von brenztraubensaurem Kalium allein nach kurzer Elektrolysendauer immer stark sauer reagierte, bei der Mischung mit essigsaurem Kalium lange Zeit neutral blieb. Dies dürfte sich aber dadurch leicht erklären lassen, dass in der Mischung, welche wie bei allen derartigen Elektrolysen absichtlich einen ziemlichen Ueberschuss von essigsaurem Kalium enthält, wesentlich dieses Salz zersetzt wird, so dass die geringe Anzahl der noch nebenbei abgeschiedenen Reste der Brenztraubensaure, nachdem sie Kohlendioxyd abgespalten haben, mehr CH_3- als OH-Reste vorfinden und daher mit den ersteren anstatt mit den letzteren reagieren.

In gleicher Weise wie mit dem essigsauren Kalium Aceton entsteht bei der Elektrolyse einer Mischung von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium Methylpropylketon

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3}_{\text{Methylpropylketon.}} + 2CO_2.$$

Noch besser wie das brenztraubensaure Kalium verhält sich das lävulinsaure Kalium bei der Elektrolyse in Mischung mit essigsaurem Kalium. Hier entsteht in ziemlicher Menge dasselbe Methylpropylketon wie oben, nebenbei bildet sich noch Oktandion

$$\begin{matrix} CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \\ CH_3-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3}_{\text{Methylpropylketon.}} + 2CO_2$$

Es ist klar, dass vermittelst dieser Reaktion bei Verwendung verschiedener fettsaurer Salze die Synthese einer grossen Anzahl von Ketonen ermöglicht ist, was für theoretische Zwecke unter Umständen Wichtigkeit besitzt. Solche Versuche sind im Gange.

Zuletzt wurde noch versucht, durch die Elektrolyse von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium im Sinne folgender Gleichung Acetonylaceton zu erhalten:

$$\begin{matrix} CH_3-CO-COO- \\ CH_3-CO-CH_2-CH_2-COO- \end{matrix} = \underbrace{CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3}_{\text{Acetonylaceton.}} + 2CO_2$$

Wie vorauszusehen war, verlief diese Reaktion nicht besonders günstig, es entstanden nur geringe Mengen dieses Körpers.

Ueber Versuche mit aromatischen Ketonsäuren, die teilweise sehr gut in synthetischem Sinn reagieren, soll erst später berichtet werden.

Experimentelles.

Bei den Versuchen, die Herr Dr. Otto Uhl ausführte, wurde die aus dem Aufsatz von M. Krüger schon bekannte Anordnung innegehalten. Es wurde also das Kaliumsalz der Ketonsäure in der Konzentration 1,5 Tl. Salz auf 1 Tl. Wasser, resp. das Gemisch desselben mit dem fettsauren Salz in den positiven Polraum meines Elektrolysenapparates (Ber. d. d. chem. Ges. 27. 464. E. Z. 1. 12) gebracht, während im negativen Polraum eine Lösung von Kaliumkarbonat angewendet wurde. In dieselbe wird während der Elekrolyse fortwährend Kohlensäure eingeleitet, um das am negativen Pol entstehende Kaliumhydroxyd in das ursprüngliche Kaliumkarbonat überzuführen. Dies hat hauptsächlich den Zweck, die Pergamentwand vor der zerstörenden Einwirkung des Kaliumhydroxydes zu schützen. Die während der Elektrolyse am positiven Pol entwickelten Gase wurden auch hier in bekannter Weise fortlaufend untersucht, da ihre Zusammensetzung wichtige Schlüsse über den elektrolytischen Vorgang zu ziehen gestattet. Die benetzte Oberfläche der positiven Elektrode aus 1 mm starken Platindraht betrug $^1/_2$ qcm, es bedeuten also die angegebenen Stromstärken gleichzeitig die Stromdichte pro $^1/_2$ qcm.

Bevor in die Schilderung der Versuche eingegangen werden soll, wäre noch ein Wort über die Darstellung der Elektrolysensubstanzen zu sagen.

Die Brenztraubensäure lässt sich bekanntlich sehr einfach (Erlenmeyer, Berichte d. d. chem. Ges. 14. 321) durch trockne Destillation eines Gemisches von Weinsäure mit Kaliumbisulfat gewinnen. Das dabei erhaltene Destillat ist unrein und enthält vor allen Dingen grosse Mengen schwefliger Säure, sodass es nicht sofort zur Bereitung des Kaliumsalzes zu verwenden ist. Die Säure durch Fraktionierung so zu reinigen, dass sie allen Anforderungen für die Elektrolyse entspricht, gelingt nicht; abgesehen davon, dass die Ausbeute wegen der dabei stattfindenden Zersetzung sehr verschlechtert wird, lässt sich die schweflige Säure nie ganz entfernen. Um nun vor allem eine von Schwefeldioxyd freie Brenztraubensäure zu erhalten, wurde die Destillation der Rohsäure im Vakuum versucht. Dies führte in der That zum Ziele. Bei Verminderung des Druckes entweicht unter starker Blasenbildung zuerst die schweflige Säure, dann geht bei geringem Erwärmen das beigemengte Wasser über und schliesslich destilliert unter dem Drucke von 12 mm bei einer Temperatur von 61° die Brenztraubensäure als farblose Flüssigkeit ab. Nach nochmaliger Fraktionierung ist die Säure vollkommen rein, besitzt den reinen Essigsäuregeruch und enthält vor allen Dingen nicht die Spur Schwefeldioxyd. Aus 150 g Weinsäure wurden so stets 50 g reiner Brenztraubensäure erhalten. Das Kaliumsalz derselben wurde in folgender Weise dargestellt. 35 g Brenztraubensäure wurden mit 17 ccm Wasser versetzt und in diese Mischung, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt unter gelindem Erwärmen im Wasserbade, allmählich die berechnete Menge (40 g) Kaliumbikarbonat eingetragen, bis die Lösung eben alkalisch reagierte. Beim Erkalten erstarrte dieselbe zu einem weissen Krystallbrei. Durch Einstellen in Eis wurde die Ausscheidung des Kaliumsalzes noch weiter befördert. Dasselbe wurde sodann von der Mutterlauge abgesaugt, mit Alkohol

gedeckt und hierauf zum Trocknen auf Thonteller gegeben. Aus der Mutterlauge konnte noch der grösste Teil des brenztraubensauren Salzes durch Zugabe einer genügenden Menge 92 %igen Alkohols und Abkühlen auf 0° abgeschieden werden. Das auf diese Weise erhaltene Kalisalz bildet so prachtvolle, blätterige, blendend weisse Krystalle oder auch verfilzte Nadeln und war, wie folgende Analyse beweist, vollständig rein.

0,5367 g des Salzes mit Schwefelsäure in der Platinschale abgeraucht, lieferten 0,3795 g Kaliumsulfat.

Gefunden 30,93 % Ka. Berechnet 30,95 % Ka.

Es sei noch bemerkt, dass bei zu starker Erhitzung während der Neutralisation und bei Anwendung eines Ueberschusses von Kaliumbikarbonat nur die gummiartige Modifikation des Kaliumsalzes entsteht, die zur Elektrolyse nicht zu brauchen ist.

Das lävulinsaure Kalium wurde nicht in krystallisierter Form erhalten, sondern einfach durch Neutralisation von reiner krystallisierter Lävulinsäure mit Kalumbikarbonat unter Zugabe der nötigen Menge Wasser in der für die Elektrolyse geeigneten Konzentration 1,5 Tl. Salz auf 1 Tl. Wasser dargestellt.

Auch das essigsaure Kalium wurde durch Neutralisieren von reinem Eisessig mit einer Kaliumkarbonatlösung gewonnen, da sich herausgestellt hatte, dass das käufliche Acetat unter Umständen nicht unbedenkliche Mengen anorganischer Salze wie Sulfat und Chlorid enthält.

Elektrolyse von brenztraubensaurem Kalium.

Anodenraum: 60 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 40 ccm Wasser.

Die Stromstärke betrug 1,5 Amp., die Spannung 17 Volt.

Die während der Elektrolyse durchgeführten Gasanalysen ergaben folgende Resultate:

1. CO_2	= 98,0 %	2. CO_2	= 98,0 %
O	= 0,4 %	O	= 0,6 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,6 %	Gasrest	= 1,4 %
3. CO_2	= 98,4 %	4. CO_2	= 98,6 %
O	= 0,2 %	O	= 0,4 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,4 %	Gasrest	= 1,0 %

Wie aus diesen Gasanalysen zu ersehen, bleibt die Zusammensetzung der Gase im Grossen und Ganzen während der Elektrolyse gleich, so dass also auch der Elektrolysenverlauf ein ziemlich gleichmässiger sein dürfte. Kohlenoxyd war durchwegs nicht nachzuweisen.

Die am positiven Pol frei werdenden Gase wurden durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche geschickt, um mitgerissene flüchtige Bestandteile zurückzuhalten. Der Elektrolyt reagierte nach kurzer Zeit sauer und nahm allmählich eine gelbgrünliche Färbung an, auch das Waschwasser zeigte einen Stich ins Grünliche. Die Elektrolyse wurde unter öfterem Neutralisieren mit Kaliumkarbonat 10 Stunden lang fortgesetzt und dann unterbrochen.

Untersuchung der Elektrolysenprodukte.

Zuerst wurde der saure Elektrolyt genau neutralisiert und aus demselben sodann die flüchtigen Produkte mit einem grösseren Teil des Wassers abdestilliert. Ebenso wurde mit dem in der Vorlage befindlichen Waschwasser verfahren. Die dabei erhaltenen stark grün gefärbten Destillate wurden nun unter Zusatz von Kochsalz wiederholt fraktioniert, wobei das Auftreten grüner Dämpfe im Kühlrohr konstatiert werden konnte. Die unter dem Siedepunkte des Wassers übergegangenen Anteile, welche die unverkennbaren Eigenschaften des Diacetyls (Farbe, Geruch) besassen, wurden zur vollständigen Trocknung mit geschmolzenem Calciumchlorid versetzt und langere Zeit damit in Berührung gelassen. Um nicht zuviel von dem infolge seiner Flüchtigkeit ziemlich verringerten Material zu verlieren, wurde eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff ausgeführt. Dieselbe ergab einen Siedepunkt von 86—87°, so dass das Diacetyl sicher nachgewiesen ist. Eine Analyse dieses Körpers konnte leider nicht nachgewiesen werden, da durch einen Unfall die Hauptmenge der Substanz verloren ging. An deren Stelle wurde mit dem verbliebenen Reste die sehr charakteristische Reaktion des Diacetyls, Ueberführung in p Xylochinon ausgeführt. Zu diesem Zweck wurde das Oel am Rückflusskühler mit verdünnter Natronlauge gekocht, wobei momentan Dunkelfärbung eintrat. Die Flüssigkeit wurde nach dem Erkalten mit Aether extrahiert, und der ätherische Auszug der Verdunstung überlassen. Es blieben hierbei gelbe Nädelchen zurück, welche den charakteristischen Geruch des p Xylochinons besassen. Die Menge des reinen Diacetyls aus zwei derartigen Elektrolysen mag höchstens 2 ccm betragen haben, somit verlief die Elektrolyse nur zum geringen Teil im synthetischen Sinne. Die Hauptreaktion war also eine Oxydation des elektrolytischen Restes CH_3—CO— der Brenztraubensaure zu Essigsäure. Um diese Essig-

säure nachzuweisen, konnte nun nicht, wie man dies gewöhnlich ausführt, der Elektrolyt nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure der teilweisen Destillation unterworfen werden, weil dadurch die Brenztraubensäure unter Bildung von Essigsäure zersetzt wird. Es musste also ein anderer Weg eingeschlagen werden.

Eine neue Elektrolyse wurde unter den nämlichen Bedingungen wie vorher angesetzt mit dem einzigen Unterschied, dafs in diesem Fall nicht neutralisiert wurde, sondern der Elektrolyt sich selbst überlassen blieb. Einige Gasanalysen zeigten dasselbe Bild wie vorher, und so schien also die saure Reaktion des Elektrolyten keinen nennenswerten Einfluss auf den Gang der Elektrolyse zu haben.

Die Gasanalysen sind die folgenden:

1. CO_2	= 97,4 %	2. CO_2	= 98,0 %
O	= 0,8 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,8 %	Gasrest	= 1,4 %
3. CO_2	= 98,0 %	4. CO_2	= 99,0 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 1,6 %	Gasrest	= 0,8 %

Der nach längerer Elektrolyse erhaltene stark saure Elektrolyt wurde zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung, welche die Hauptmenge der freien Säuren enthielt, wurden dieselben wieder durch Schütteln mit Wasser entzogen. Wie eine Prüfung ergab, enthalt diese Lösung Brenztraubensäure. Sie wurde daher mit Phenylhydrazin versetzt, das ausgeschiedene Hydrazon abfiltriert und nun das Filtrat längere Zeit am Rückflusskühler mit Calciumkarbonat gekocht. Nach dem Abfiltrieren von dem unverbrauchten Karbonat und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbad wurde eine ziemliche Menge eines schönen weissen Calciumsalzes erhalten. Dasselbe zeigte alle Reaktionen eines essigsauren Salzes, so entstand beim Erhitzen mit arseniger Säure Kakodyloxyd und beim Behandeln mit Schwefelsäure und Alkohol der charakteristische Geruch des Essigsäureäthylesters. Ameisensäure konnte nicht nachgewiesen werden. Durch Destillation eines Teiles des Calciumsalzes mit syrupöser Phosphorsäure wurde eine Säure mit allen Eigenschaften der Essigsäure erhalten, bei der Siedepunktsbestimmung zeigte sie allerdings nur einen Siedepunkt von 105—108°, was aber von einem geringen Wassergehalt herrührt. Zum Ueberfluss wurde noch aus dem Rest des Calciumsalzes das Silbersalz durch Fällen mit Silbernitratlösung hergestellt, dasselbe bildete nach dem Umkrystallisieren schöne glänzende Nadeln und ergab bei der Silberbestimmung richtige Zahlen.

0,1529 g des Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0,0986 g Silber.

Gefunden 64,54 % Ag, berechnet 64,67 % Ag.

Die Menge der Essigsäure war ziemlich bedeutend, andere Produkte ausser dieser und dem Diacetyl konnten nicht aufgefunden werden, es ist also der in der Einleitung erörterte Elektrolysenverlauf damit vollständig bewiesen.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum: 30 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 20 ccm Wasser und 118 g Kaliumacetatlösung (1,5 : 1). Molekulares Mischungsverhältnis beider Salze 1 : 3.

Die Elektrolyse wurde mit einer Stromstärke von 1,5 und dann von 2 Amp. durchgeführt, wobei die Spannung 17—18 Volt betrug.

Die am positiven Pol entwickelten Gase hatten folgende Zusammensetzung:

1. CO_2	= 68,4 %	2. CO_2	= 75,8 %
O	= 0,2 %	O	= 0,4 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,8 %
Gasrest	= 31,4 %	Gasrest	= 23,8 %
3. CO_2	= 76,6 %	4. CO_2	= 78,0 %
O	= 0,0 %	O	= 0,2 %
CO	= 0,0 %	CO	= 0,0 %
Gasrest	= 23,4 %	Gasrest	= 21,8 %

Der Gasrest besteht wesentlich aus Aethan. Aus diesen Gasanalysen folgt, dass im Anfang fast nur essigsaures Kalium zersetzt wird (denn 31,4 ccm Aethan entsprechen 62,8 % CO_2), während erst nach längerer Zeit, wenn sich das Verhältnis der beiden Salze etwas verschoben hat, auch das brenztraubensaure Kalium sich mehr und mehr beteiligt. So lässt die Gasanalyse 4. erkennen, dass $21{,}8 \cdot 2 = 43{,}6$ ccm CO_2 aus der gewöhnlichen Elektrolyse des essigsauren Kaliums stammen, während $78{,}0 - 43{,}6 = 34{,}4$ ccm CO_2 gemeinsam vom essigsauren und brenztraubensauren Kalium, wobei die gewünschte Synthese statthat, geliefert werden. Wie bei den vorherigen Elektrolysen ist auch hier kein Kohlenoxyd entstanden. Der Elektrolyt bleibt in diesem Falle lange Zeit neutral, erst nach Verlauf einiger Stunden tritt eine geringe saure Reaktion auf. Dies beweist, dass die Bildung von Essigsäure aus dem elektrolytischen Rest der Brenztraubensäure durch die Gegenwart des essigsauren Kaliums verhindert wird, so dass

hauptsächlich die synthetischen Reaktionen erfolgen. Die Elektrolyse wurde unterbrochen, als stärkere Rotfärbung und Bildung harziger Produkte eine tiefergreifende Zersetzung des Elektrolyten anzeigte.

Um mit den Gasen entweichendes Aceton aufzufangen, war an das Gasableitungsrohr ein in Eis gestelltes U-Rohr und eine mit Wasser beschickte Waschflasche angeschlossen. Im U-Rohr fand sich nach Beendigung der Elektrolyse eine leicht bewegliche, angenehm geistig riechende Flüssigkeit in der Menge von 1 ccm vor.

Die Untersuchung wurde in folgender Weise durchgeführt. Zuerst wurde der mit Kaliumbikarbonat neutralisierte positive Elektrolyt sowie der Inhalt der Vorlage teilweise abdestilliert, um das Aceton und andere flüchtige Produkte zu erhalten. Beide Destillate wurden mit der im U-Rohr enthaltenen Flüssigkeit vereinigt und hierauf mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt. Unter starker Erwärmung ging der grösste Teil in Lösung, nur eine geringe Oelschicht blieb auf der Oberfläche zurück. Dieselbe konnte der Natur der Sache nach nur Essigsäuremethylester sein, welcher, wie Kolbe nachgewiesen hat, bei der Elektrolyse von essigsaurem Kalium in geringer Menge entsteht. Bei der Prüfung liess sich in der That in dem Oel Essigsäure konstatieren. Die in die Bisulfitlösung übergegangenen Anteile des flüchtigen Elektrolysenproduktes wurden mit einem geringen Ueberschuss von Soda freigemacht und dann abdestilliert. Es ging eine klare, von etwas Diacetyl grünlich gefärbte Flüssigkeit über, die nochmals fraktioniert eine Hauptfraktion zwischen 58—60° lieferte. Schon dieser Siedepunkt beweist die Anwesenheit von Aceton. Dass dasselbe in Wirklichkeit vorliegt, wurde durch eine Reihe von Reaktionen noch sicher festgestellt. So entstand mit Ammoniak- und Jodlösung ein starker Niederschlag von Jodoform; ferner gelang die Reaktion mit Nitroprussidnatrium und die Quecksilberoxydreaktion von Reynolds, und in überaus prächtiger Weise trat die Bildung von Indigo mit o-Nitrobenzaldehyd und sehr verdünnter Natronlauge ein. Zuletzt wurde noch das Bromphenylhydrazon dargestellt, dasselbe schmolz übereinstimmend mit Neufeld bei 93°.

Ueber die Ausbeute an Aceton lässt sich nicht viel sagen, schon deswegen, weil infolge der Flüchtigkeit dieses Körpers bei den verschiedenen Destillationsoperationen grössere Verluste nicht zu vermeiden waren. Doch dürfte die elektrosynthetische Reaktion in ziemlich guter Weise vor sich gehen.

Um einen weiteren Einblick in die hier stattfindende Reaktion zu gewinnen, wurden noch eine Reihe von Elektrolysen durchgeführt, bei denen der Zusatz des essigsauren Kaliums variiert wurde. So wurde einmal nur die einfache molekulare Menge, das andere Mal die doppelte Menge von essigsaurem Kalium angewandt. Diese Versuche ergaben alle weniger Aceton, dafür aber mehr Diacetyl, auch trat die saure Reaktion des Elektrolyten viel rascher ein; ein Vorteil war also nicht vorhanden. Grössere Mengen Kaliumacetats als die dreifach molekulare anzuwenden, erschien überflüssig, da sich schon bei dem Verhältnis 1 : 3 zeigte, dass im Anfang der Elektrolyse wesentlich nur essigsaures Kalium zersetzt wird.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und buttersaurem Kalium.

Anodenraum: 30 g brenztraubensaures Kalium gelöst in 20 ccm Wasser und 90 g buttersaures Kalium gelöst in 60 ccm Wasser. Molekulares Verhältnis 1 : 3.

Die Stromstärke, die anfangs 1,5 Amp. betrug, wurde nach einiger Zeit auf 2,0 und dann 2,5 Amp. erhöht, weil sich zeigte, dass die Reaktion hiebei günstiger verläuft. Die während der Elektrolyse ausgeführten Gasanalysen waren die folgenden:

1. CO_2	= 89,2 %	2. CO_2	= 88,8 %
O	= 0,8 %	O	= 1,2 %
CO	= 1,8 %	CO	= 1,0 %
Gasrest	= 8,2 %	Gasrest	= 9,0 %
3. CO_2	= 88,0 %	4. CO_2	= 81,4 %
O	= 0,6 %	O	= 0,6 %
CO	= 1,0 %	CO	= 1,4 %
Gasrest	= 10,4 %	Gasrest	= 16,6 %.

Der Gasrest besteht wesentlich aus Propylen.

Nach etwa 1/2 stündiger Elektrolyse war die Bildung einer Oelschicht auf dem positiven Elektrolyten bemerkbar, dieselbe wuchs stetig an und erfüllte zuletzt fast ein Drittel des Anodenraumes. Auch starke Säurebildung trat ein, deshalb wurde der Elektrolyt öfters neutralisiert.

Die auf der Anodenflüssigkeit schwimmende Oelschicht wurde im Scheidetrichter von der wässerigen Lösung getrennt, letztere mit Aether ausgeschüttelt und das nach dem Verdunsten desselben hinterbliebene Oel mit dem andern vereinigt. Das so gewonnene gelb gefärbte Produkt war in ziemlicher Menge vorhanden, so dass versucht wurde, das erwartete Keton durch Fraktionierung

daraus zu isolieren. Dies gelang aber nicht, und so wurde denn das Oel zuerst mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, um die vorhandenen Ketone auszuziehen. Dabei blieb eine bedeutende Menge eines Oeles zurück, das stark esterhaften Geruch besass.

Die Bisulfitlösung wurde nun mit Soda übersättigt und der Destillation unterworfen. Im Destillat schied sich neben Wasser ein grün gefärbtes Oel (Diacetyl enthaltend) ab, dasselbe wurde durch Chlorcalcium vom Wasser befreit und dann fraktioniert. Die Hauptmenge siedete bei 99—101°, dem Siedepunkt des Methylpropylketons über und bildete eine leichtbewegliche Flüssigkeit von acetonartigem, angenehm geistigen Geruch. Um eine nochmalige Fraktionierung zum Zwecke der Reinigung und der Analyse des Ketons zu umgehen, wurde nach der v. Baeyer'schen Vorschrift (Ber. d. d. chem. Ges. 27. 1918) das Semikarbazon hergestellt und dasselbe analysiert. Dasselbe bildete weisse, blätterige Kryställchen und zeigte aus Wasser umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 100°, den auch M. Scholtz (Ber. d. d. chem. Ges. 29. 611) für das Methylpropylketonsemicarbazon angibt. Eine Stickstoffanalyse bestätigt weiterhin diesen Befund.

0,1707 g Substanz ergaben mit CuO verbrannt 46,4 ccm N bei 716 mm Barometerstand und 18°.

Gefunden	Berechnet für $C_6 H_{13} N_3 O_2$
29,59 % N,	29.37 % N.

In dem von der Behandlung des Elektrolysenproduktes mit Besulfit verbliebenem Oel konnten nur Ester resp Kohlenwasserstoffe vorliegen, die bei der Elektrolyse von Buttersäure entstehen. Es wurde dieses Oel zuerst längere Zeit mit stark konzentriertem Kaliumhydroxyd am Rückflusskühler gekocht und dann das Unveränderte von der Kalilösung getrennt. Diese Lösung wurde zuerst teilweise destilliert, um eventuell die bei der Verseifung gebildeten Alkohole zu erhalten und bestimmen zu können, doch gelang dies nicht. Es wurde dann mit Schwefelsäure sauer gemacht und abermals destilliert, um die Fettsäuren überzutreiben. Das Destillat besass den Geruch der Buttersäure, dieselbe wurde ins Bariumsalz übergeführt, und letzteres nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol behandelt, um etwa noch vorhandenes essigsaures Barium zu trennen. Es blieb aber nur ein ganz geringer, nicht weiter zu untersuchender Rückstand. Nun wurde aus dem Bariumsalz wieder die Säure freigemacht und dann ins Calciumsalz umgewandelt; eine kalt gesättigte Lösung desselben trübte sich beim Erwärmen, womit Buttersäure nachgewiesen ist. Das Oel enthielt also, wie vorauszusehen war, einen Ester der Buttersäure, höchst wahrscheinlich den Buttersäurepropylester, der sich bei der Elektrolyse von buttersaurem Kalium in geringer Menge bildet.

Der nicht verseifte Anteil des Oeles hatte starken Petroleumgeruch, er wurde der fraktionierten Destillation unterworfen, wobei Fraktionen bis 130, 130—140 und 140—170° gebildet wurden. Von der ersten und der letzten Fraktion ausgeführte Elementaranalysen beweisen, dass hier Kohlenwasserstoffe vorliegen. So zeigte die erste Fraktion 83,92 % C und 16,17 % H (Summa 100,09 %), die letzte 84,28 % C und 15,83 % H (Summa 100,11 %). Die ersteren Zahlen entsprechen sehr genau einem Hexan (C = 83,72 %, H = 16,28 %) die letzteren einem Dekan (C = 84,5 %, H = 15.49 %). Die Bildung des Hexans, das übrigens in ziemlicher Menge vorlag, erklärt sich sehr einfach aus der Elektrolyse des buttersauren Kaliums, das Dekan dagegen muss einer in der angewandten Buttersäure vorhandenen Beimengung von Kapronsäure seine Entstehung verdanken. Eine diesbezügliche Untersuchung stellte in der That die Anwesenheit von Kapronsäure in der reinen zur Darstellung des buttersauren Kaliums verwendeten Buttersäure fest.

Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum: 26,5 g lävulinsaures Kalium gelöst in 18 g Wasser.

Die Stromstärke betrug 2 Amp., die Spannung 20 Volt.

Die am positiven Pol auftretenden Gase hatten folgende Zusammensetzung:

1. CO_2	= 85,4 %	2. CO_2	= 85,5 %
O	= 0,4 %	O	= 0,5 %
CO	= 10,4 %	CO	= 10,8 %
Gasrest	= 3,8 %	Gasrest	= 3,2 %
3. CO_2	= 86,2 %	4. CO_2	= 86,8 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 10,6 %	CO	= 11,0 %
Gasrest	= 2,8 %	Gasrest	= 2,0 %

Gegenüber der Elektrolyse des brenztraubensauren Kaliums ist hier das Auftreten von grösseren Mengen Kohlenoxyd unter den Gasen zu konstatieren.

Im Verlauf der Elektrolyse traten ziemlich grosse Mengen eines auf dem Elektrolyten schwimmenden Oeles auf, der Elektrolyt nahm bald stark saure Reaktion an, weshalb er von Zeit zu Zeit neutralisiert wurde.

Der Elektrolyt sowohl, als auch das zum Waschen der Gase verwendete Wasser,

besassen einen aldehydähnlichen, stark zu Thranen reizenden, stechenden Geruch, wie er dem Akrolein zukommt. Die Prüfung auf diesen Aldehyd aber hatte einen negativen Erfolg, es trat weder die Reaktion mit fuchsinschwefliger Säure noch mit ammoniakalischer Silberlösung ein. Ebensowenig konnte durch Oxydation mit Silberoxyd akrylsaures Silber erhalten werden, so dass, wenn Akrolein entstanden ist, dasselbe nur in sehr geringer Menge vorliegen dürfte. Ueberdies ist die Bildung des Akroleïns bei der Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium auf einfache Weise nicht zu erklären.

Die vom Elektrolyten abgehobene Oelsehicht besass noch geringe saure Reaktion, sie wurde daher mit einer wässerigen Lösung von Kaliumbikarbonat geschüttelt und dann mit Natriumbisulfitlösung versetzt. Dabei erstarrte fast momentan der Inhalt des Kölbchens unter starker Erwärmung zu einer kleisterartigen weissen Masse. Dieselbe wurde zuerst mit Aether verrührt, um Beimengungen, die nicht mit dem Bisulfit reagierten, zu entfernen, dann in Wasser gelöst, nochmals ausgeäthert, und hierauf mit einem kleinen Ueberschuss von Sodalösung versetzt. Zur völligen Zersetzung der Bisulfitverbindung wurde die Lösung einige Zeit im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde wiederholt mit Aether ausgezogen; die vereinigten Auszüge hinterliessen beim Verdunsten einen gelblich gefärbten Krystallkuchen, der schon bei Handwärme schmolz, beim Einstellen in Eis aber wieder fest wurde. Mit Petroläther liess sich die Substanz leicht umkrystallisieren und wurde so in Form prachtvoll glänzender, farbloser Blättchen erhalten, die den Schmelzpunkt 43—44° zeigten. Dieser Schmelzpunkt kommt dem erwarteten 2. 7—Oktandion von Marshall und Perkin (Journ. of the Chem. Soc. 56. 224) zu, auch die Analyse ergab gut stimmende Zahlen.

0,2531 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,6208 g CO_2 und 0,2259 g H_2O.

Gefunden	Berechnet für $CH_3\,CO\,(CH_2)_4\,CO\,CH_3$
67,52 % C	67,60 % C
9,92 % H	9,86 % H.

Von diesem Diketon wurde das Semicarbazon, das bisher nicht beschrieben ist, hergestellt. Dasselbe stellt eine feinkörnige Masse vor, welche in den gewöhnlichen Mitteln wie Alkohol, Aether, Benzol, Wasser so gut wie unlöslich ist und nur von heissem Wasser in geringem Masse aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 223°. Die Analyse beweist, dass 2 Semicarbazidmoleküle mit einem Molekül des Diketons reagierten.

0,2072 g lieferten bei der Verbrennung mit CuO 62,6 ccm N bei 723 mm Barometerstand und 19°.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{20}N_6O_2$
33,19 % N	32,8 % N.

Das 2. 7—Oktandion ist das einzige in Wasser unlösliche Produkt bei der Elektrolyse des lävulinsauren Kaliums, denn weder in den Petroläthermutterlaugen, noch in dem Aetherauszug der Bisulfitverbindung konnte irgend ein anderer Körper nachgewiesen werden. Das Diketon entsteht in so reichlicher Menge, etwa 50 % der theoretischen Ausbeute, dass die Elektrolyse die bequemste Darstellungsweise für dasselbe darstellt. In einem solchen Fall ist es aber nicht nötig erst die Bisulfitverbindung derselben herzustellen, was immer mit Verlusten verknüpft ist, man kann vielmehr einfach das vom Elektrolyten abgehobene Oel am Rückflusskühler mit Petroläther auskochen und erhält beim Verdunsten desselben das Diketon sofort in schön krystallisiertem Zustande.

Der Elektrolyt selbst wurde noch auf etwa entstandene Fettsäuren geprüft. Zu diesem Zweck wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die Flussigkeit unter öfterem Ersatz des verdampfenden Wassers abdestilliert. Das Destillat besass stark saure Reaktion und den Geruch der Essigsäure. Durch Kochen desselben mit Calciumkarbonat wurde das Calciumsalz hergestellt und damit einige Reaktionen auf Essigsäure, die hier in erster Linie in Betracht kommt, ausgeführt. Durch die Kakodylreaktion und die Bildung von Essigsäureäthylester wurde die Gegenwart von Essigsäure zweifelsohne nachgewiesen. Auch kleine Mengen von Ameisensäure konnten durch Quecksilberchlorid aufgefunden werden.

Elektrolyse eines Gemisches von lävulinsaurem und essigsaurem Kalium.

Anodenraum: 26 g lävulinsaures Kalium und 49,6 g essigsaures Kalium in der Konzentration 1,5 : 1. Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 3.

Die Elektrolyse wurde mit einem Strom von 1,5—2,0 Amp. bei 16 Volt Spannung durchgeführt.

Die Gasanalysen sind die folgenden:

1.		2.	
CO_2	= 73,2 %	CO_2	= 70,0 %
O	= 0,4 %	O	= 0,2 %
CO	= 3,0 %	CO	= 4,6 %
Gasrest	= 23,4 %	Gasrest	= 25,2 %

3. CO_2 = 71,3 %
O = 0,5 %
CO = 1,8 %
Gasrest = 25,4 %

Die Reaktion des Elektrolyten war während der ganzen Dauer der Elektrolyse neutral oder schwach alkalisch, es besteht also auch hier derselbe Gegensatz wie bei der Elektrolyse unter Verwendung von brenztraubensaurem Kalium. Nach etwa einstündiger Elektrolyse war die Bildung einer bräunlich gefärbten Oelschicht bemerkbar, die im weitern Verlaufe stetig anwuchs.

In dem Oel konnte nur das erwartete Methylpropylketon neben Oktandion vorliegen. Um beide von einander zu trennen, wurde das Oel der Destillation unterworfen und das bis 130° übergehende aufgefangen, während die höher siedenden Teile im Destillationskolben belassen wurden. Die Fraktion bis 130° stellte ein farbloses Oel dar; dasselbe wurde zuerst mit Bisulfitlösung geschüttelt, wobei ein Brei schöner Kryställchen entstand, die abgesaugt und zur Entfernung etwa noch vorhandener Verunreinigungen auf Thonteller aufgestrichen wurden. Aus dieser Bisulfitverbindung wurde in bekannter Weise das freie Keton abgeschieden, dasselbe siedete nach dem Trocknen mit Calciumchlorid fast vollständig zwischen 99—102° über und erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit dem schon aus brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium erhaltenen Methylpropylketon. Zur Analyse wurde wieder das Semicarbazon hergestellt; es besass gleichfalls den Schmelzpunkt 100°.
0,1887 g Substanz lieferten 49,8 ccm N bei 718 mm und 19°.
Gefunden 29,57 % N Berechnet 29,37 % N.

Der nicht mit Bisulfit in Reaktion getretene Anteil der Fraktion bis 130° war nur in sehr geringer Menge vorhanden, so dass die Untersuchung desselben unterlassen wurde.

Der bei der Destillation des Oeles im Kolben zurückgebliebene schmierige Teil wurde mit Aether ausgezogen und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Das dabei resultierende Oel ergab mit Bisulfitlösung versetzt dieselbe kleisterartige Substanz, die bei der Behandlung des Oktandions entsteht. Aus derselben konnte in bekannter Weise das krystallisierte 2. 7 Oktandion vom Schmelzpunkt 43—44° erhalten werden.

Ueber die Menge des Methylpropylketons wäre noch anzugeben, dass dieselbe zwar wesentlich grösser ist als bei der Elektrolyse von brenztraubensaurem und essigsaurem Kalium, aber doch in bescheidenen Mengen bleibt.

Elektrolyse eines Gemisches von brenztraubensaurem und lävulinsaurem Kalium.

Anodenraum: 1. Eine Lösung von 26 g brenztraubensaurem Kalium und 31 g lävulinsaurem Kalium, Konzentration 1,5 : 1, Molekulares Mischungsverhältnis 1 : 1.

2. Eine Lösung von 35 g brenztraubensaurem Kalium und 33 g lävulinsaurem Kalium, Konzentration 1,5 : 1, Molekulares Mischungsverhältnis 1 : $^3/_4$.

Die Stromstärke betrug bei diesen Elektrolysen 2=2,5 Amp.

Im ersten Fall wurden folgende Gasanalysen erhalten:

1. CO_2 =	97,0 %	2. CO_2 =	96,4 %
O =	0,2 %	O =	0,2 %
CO =	1,2 %	CO =	1,4 %
Gasrest =	1,6 %	Gasrest =	2,0 %

3. CO_2 = 86,8 %
O = 0,4 %
CO = 5,2 %
Gasrest = 7,6 %

im zweiten Fall dagegen folgende:

1. CO_2 =	95,6 %	2. CO_2 =	91,6 %
O =	0,4 %	O =	0,4 %
CO =	2,0 %	CO =	4,2 %
Gasrest =	2,0 %	Gasrest =	3,8 %

3. CO_2 = 87,6 %
O = 0,6 %
CO = 7,4 %
Gasrest = 4,4 %

Der Elektrolyt reagierte bei diesen Versuchen bald sauer und wurde daher öfters neutralisiert. Erst nach längerer Zeit trat die Bildung einer Oelschicht auf dem positiven Elektrolyten ein, ihre Menge war auch nach längerer Elektrolysendauer nur gering.

Nach beendigter Elektrolyse wurde der positive Elektrolyt neutralisiert und dann mit Aether ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurden mit Bisulfitlösung die Ketone ausgezogen, geringe Verunreinigungen blieben im Aether zurück. Die aus der Bisulfitlösung mit Soda freigemachten Ketone wurden wieder mit Aether extrahiert, der Aether verdunsten lassen und der ölige Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Es konnte hiebei ein von Diacetyl grünlich gefärbter Vorlauf, dann eine Fraktion von 183—190° und ein im Kolben verbleibender schmieriger Rest gewonnen werden. Letzterer bestand, wie nach dem Behandeln mit Petroläther durch den Schmelzpunkt 44° festgestellt werden konnte, zum grössten Teil aus 2.7—Oktandion.

In der Fraktion 183—190° musste das bei der Elektrolyse erwartete Acetonylaceton vorliegen. Da seine Menge zu gering war,

um es reinigen und dann analysieren zu können, wurde ein charakteristisches Produkt darzustellen versucht. Eine Menge von $^1/_2$ g wurde mit 2,5 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45 schwach erwärmt. Hiebei trat unerwünschter Weise eine so lebhafte Reaktion ein, dass ein Teil der Flüssigkeit verloren ging. Trotzdem liessen sich aus dem im Kolben verbliebenen Rest durch Ausschütteln mit Benzol und Verdunsten desselben einige Kryställchen erhalten, mit denen eine Schmelzpunktsbestimmung ausgeführt werden konnte. Es ergab sich ein Schmelzpunkt von 128°, wie ihn Angeli für das Produkt aus Acetonylaceton und Salpetersäure von der Formel $C_6 H_4 N_2 O_3$ angibt, so dass die Anwesenheit dieses Diketons sicherlich erwiesen sein dürfte.

ÜBER ELEKTROLYSE OHNE ELEKTRODEN.

(Erwiderung auf die Kritik von Herrn Albrecht Heil.)

Von *R. v. Heuser.*

In Heft 5 (1900) dieser Zeitschrift hat Herr Albr. Heil eine Kritik über den frühern Artikel »Elektrolyse ohne Elektroden« ausgesprochen, welche den Verfasser hiervon zu einigen bezüglichen Aufklarungen veranlasst.

Herr Heil nimmt zunächst zur Verdeutlichung des Satzes über die mutmassliche Lage der gedachten Elektroden eine Vergleichung zu Hilfe, die ich nicht billigen kann. Ich frage, ist es zweckmässig, elektromotorische Kräfte mit magnetischen Erscheinungen zu vergleichen? Ich glaube nein, weil zum Verständnis wesentlich ist, höchstens einen Vorgang in Vergleich zu ziehen, bei welchem kleine Kräfte, entsprechend den elektrischen Spannungen, sich zur Effectivkraft summieren lassen. Dies trifft für magnetische Erscheinungen aber nicht zu.

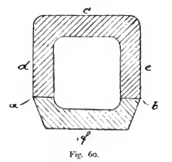


Fig. 60.

Bei seinen Ausführungen bemerkt Herr Heil weiter: „Könnte man die Pole *a*, *b* vollkommen vereinigen, etwa wie nebenstehend, so wäre die Stelle *a/b* auch neutral, hingegen die grösste Differenz (der magnet. Kraft?) an den Stellen *d*, *e* zu finden."

Dies heisst mit andern Worten: In einem, in sich geschlossenen Magnetkreise würden sich 2 Stellen *d* und *e* finden, welche der Sitz der magnetischen Kraft wären; die andern Teile des Kreises wären neutral.

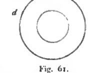


Fig. 61.

Es dürfte wohl sehr schwierig sein, diese beiden ausgezeichneten Orte ausfindig zu machen, und halte ich daher meinerseits lieber noch zur »alten« Auffassung, welche besagt, dass bei geschlossenem, gleichartigem Magnetkreise die magnetische Induktion (oder, was das gleiche ist, die Anzahl Kraftlinien pro cm²) an allen Stellen gleich gross ist, und dass daher überhaupt keine magnetische Influenzwirkung nach aussen auftritt. Verjüngt sich jedoch an einer Stelle der Querschnitt, oder ist die Qualität des Materials geringer, oder ist gar der Querschnitt unterbrochen, so werden dort stets Kraftlinien durch die Luft austreten, deren Existenz dann durch ihre Wirkung auf Eisenteile sichtbar gemacht werden kann.

Diese Richtigstellung der Ansicht von Herrn Heil wurde hier in Hinsicht auf jenen eingeklammerten Satz (Seite 101) eingeschoben, welcher mich überzeugte, dass Herr Heil selbst grösstes Gewicht auf Klarheit und Richtigkeit der Aussage legt.

Nun zur Lösung der Kardinalfrage! Wie verhält es sich mit der Leitung des Elektrolyten?

Betrachten wir zu Anfang den denkbar einfachsten Fall einer Elektrolyse. — Glas-

gefäss mit Kochsalzlösung, — Platinelektroden — Zwischen den Elektroden herrsche eine elektromotorische Kraft von E > 2,02 Volt. Es erfolgt kontinuierliche Gasabscheidung als sichtbare Wirkung des, den Elektrolyten zersetzenden elektrischen Stromes. Was waren also die Bedingungen für das Zustandekommen eines Stromes im Elektrolyten?

Offenbar: 1. Ein permanenter Spannungsunterschied an den Elektroden in der Höhe, resp. höher als die Zersetzungsspannung des Na Cl.

2. Eine beliebig dissoziierte Lösung des NaCl.

Der Strom ist also die Funktion dieser Faktoren und seine Grösse von diesen abhängig, wenn wir hier den Widerstand der Stromquelle als konstant voraussetzen.

Treten wir nun zu unserm Spezialfall, bei welchem das Besondere ja einfach darin besteht, dass der strömende Elektrolyt in Beziehung zu dem elektromagnetischen Felde, seine elektromotorische Kraft selbst erzeugen muss.

Die Entstehung einer elektrischen Spannung nach dem magnetoelektrischen Prinzip setzt nun voraus, dass ein Leiter, — ein thatsächlicher Leiter für den elektr. Strom — das Magnetfeld durchschneidet. Dies trifft für unsern Fall aber noch nicht zu, weil ja der Elektrolyt erst in dem Momente leitend wird, in welchem Ionen gegenseitig nach den Elektroden transportiert werden, d. h. der Elektrolyt schon vom elektrischen Strome durchflossen wird. Da, wie wir oben gesehen haben, der Strom stets erst die Folge der Spannung ist, so wäre, wie ich Herrn Heil in vollem Masse beipflichte, eine Elektrolyse auf diese Art und Weise ausgeschlossen.

Wie kann nun unsere »Hohldrahtdynamo« überhaupt in Betrieb gesetzt werden? Die Antwort lautet: Indem wir durch eine Hilfsstromquelle den Impuls zur Elektrolyse geben. Zu diesem Behufe lassen wir an den beiden Seiten der Elektrodenkammer, genau, wo der Elektrolyt in den Bereich des Magnetfeldes kommt, zwei Platinstreifen durch die isolierte Wandung ins Innere ragen (parallel den schmalen Wandungen). Die herausragenden Enden werden mit den entsprechenden Polen einer Stromquelle E Volt (E > Zersetzungsspannung) verbunden, nachdem die Elektromagnete erregt sind, und der Elektrolyt in Bewegung; dann werden wir folgendes Spiel beobachten:

Zwischen den Platinstreifen wandern die elektrisch geladenen Ionen nach den, mit entgegengesetzter Ladung versehenen Elektroden, wo je beide Ladungen sich neutralisieren, und wo alsdann unelektrische Atome, resp. Moleküle, zur Abscheidung kommen. Diese wandernden Ionen, die wie ein Band aus unzähligen Fäden den Querschnitt erfullen, sind somit die Leiter der elektrischen Energie und können daher ohne weiteres mit vielen, feinen Metalldrähten verglichen werden, deren spezifischer Widerstand allerdings sehr viel grösser ist, als der der wirklichen Leiter 1. Klasse. Diese leitenden Flussigkeitsfaden befolgen nunmehr das magneto-elektrische Induktionsgesetz (vergl. Seite 52 oben), und es treten an den Enden derselben Spannungen von der vorher bestimmbaren Grösse auf. Diese Spannungen gleichen sich in Form eines konstanten elektrischen Stromes aus, welcher nun seinerseits die Leitung der Flüssigkeit aufrecht erhält.

Man möchte also glauben, dass ein Impuls einer schwachen Stromquelle genügte, um die Elektrolyse kontinuierlich weiter zu führen. Dies ist indessen nur scheinbar der Fall; denn unterbrechen wir den Strom der Hilfsstromquelle, so passieren nene Flüssigkeitsfäden den Querschnitt zwischen den Platinelektroden, welchen Fäden aber nunmehr die Eigenschaft als Leiter der Elektrizität nieht mehr zukommt, und daher nicht mehr als Träger von Spannungen funktionieren können. Anders lage der Fall, wenn das Prinzip einer solchen Elektrolyse einen ruhenden Elektrolyten zuliesse; dann würde bei einmaliger »Leitendmachung« der Lösung allerdings die Zersetzung kontinuierlich fortschreiten.

Wir benötigen aber, wie wir gesehen haben, also stets eine sogenannte Erregerstromquelle (etwa zwei hintereinandergeschaltete Akkumulatoren), ähnlich wie auch Wechselstrom-Generatoren einen separaten Gleichstromkreis zur Erregung ihrer permanenten Magnete besitzen.

Mit diesen Ausführungen hoffe ich den Beweis erbracht zu haben, dass prinzipiell einer unmittelbaren Umformung von meehanischer Arbeit in chemische Energie nichts im Wege steht. Doch wohl ein frommer Wunsch nur wird es bleiben, auch die Schwierigkeiten der praktischen Ausführung zu bewältigen und eine »Hohldrahtdynamo« zu schaffen, die mit ihren Vorzügen wirtschaftlich ebenso günstig arbeitet, wie unsere heutigen Apparate zur technischen Elektrolyse.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. (Fortsetzung.)

Es könnte also wohl unter freiwilliger Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur das Potential, steigen und gleichzeitig muss Aether aus der Umgebung zuströmen. Wenn dieses der Fall ist, dass Aether aus der Umgebung zuströmt etc., so kann man ein Metallstück abwechselnd mit der Erde leitend in Verbindung setzen und isolieren, und es müssen in der Ableitung Stromstösse eintreten. Man hätte hier sonach ein perpetuum mobile zweiter Art. Dasselbe beruhte wesentlich auf der Inkompressibilität des Aethers, denn wäre der Aether nicht inkompressibel, so würden sich jene Spannungen unter Auflockerung des Aethers eben ausgleichen. Die zufliessende Aethermenge wird von dem Volum bezw. der verborgenen Kapazität des Körpers bedingt; die Schnelligkeit der Erneuerung von der freien Oberfläche.

Jenes Zuströmen von Aether geschieht durch die Verbindung mit einem andern Metallstück (z. B. Zn mit Cu verbunden) viel schneller; dadurch wird die »innere Spannung« ausgeglichen, und der Druck sucht noch zu steigen mit der Zeit in der ganzen Kombination. Dabei tritt die Veränderung wie beim Gummiball ein: Indem das Zn ein höheres Potential zu erreichen strebt, nimmt die ganze Kombination ein mittleres an.

Ohne die Annahme innerer Spannungen müssten wir schliessen, von unsrem Standpunkt aus, dass sich Zn und Cu auf verschiedenem Potential befunden haben, und es entstünde die Frage, warum und in welchem Betrage ändern sich ihre Potentiale nach Aufhebung der Verbindung mit der Erde; sie hatten ja gleiches Potential, solange sie mit der Erde in leitender Verbindung standen. Aenderten sich die Potentiale noch nach Aufhebung der Verbindung mit der Erde und sollten die neuen Potentiale vollständig ausreichen zur Erklärung des entstehenden mittleren Potentials beim Kontakt, so müsste jedes einen solchen Wert annehmen, dass das beim Kontakt entstehende mittlere Potential aus den angenommenen Potentialen der einzelnen Körper und ihren geometrisch bestimmbaren Kapazitäten sich berechnen lassen müsste. Dies ist der Standpunkt von Exner und scheint der Standpunkt von Heaviside zu sein; eine solche Annahme ist durchaus nicht haltbar; mir scheint sie aber den Standpunkt von Heaviside zu charakterisieren. (Man denke sich nur die Operation durchgeführt: Zn mit Erde, Potential = 0. Aufhebung der Verbindung Potential steigt rapid, die paralys. Schicht aber nähert sich auch so rasch, dass diese Aenderung nach aussen nicht bemerkbar. Mit Cu verbunden: + elektrisch die paralysierende Schicht muss also hängen bleiben, mit der Erde verbunden nun Nullelektrisch. Warum ändert es seinen + elektrischen Zustand nicht von selbst auf Null, wenn es doch von Null in den negativen Zustand übergehen kann?) Ein anderer von Maxwells Ideen über Elektrizität stark beeinflusster Geist, Oliver Lodge, macht ebenfalls neben Heaviside die Bemerkung, dass an der Kontaktstelle zweier Leiter erster Klasse keine Potentialdifferenz vorhanden sein könne. In der That verhält sich der Aether wie eine vollkommene Flüssigkeit, und ist elektrisches Potential weiter nichts als Druck der Flüssigkeit, so kann hiernach keine Potentialdifferenz zwischen zwei sich berührenden Leitern bestehen. Merkwürdigerweise glaubt jedoch Maxwell selbst an eine solche. Maxwell steht nämlich noch in seinem zuletzt erschienenen Buch über Elektrizität auf dem Standpunkt, dass aus dem im Thermoelement Cu, Zn wirkenden elektromotorischen Kräften auch wirklich auf eine elektromotorische Kraft von Cu zum Zn geschlossen werden müsse, selbst für die Ruhe, wenn kein Strom durch die Kontaktstelle geht. Die weiteren Anschauungen Lodges machen jedoch ausgiebigen Gebrauch von ad hoc erfundenen unbegreifbaren Hypothesen, elektrochemischen Anziehungskräften der Atome zur Elektrizität und anderen. Auch hat er über positive und negative Elektrisierung die merkwürdige Ansicht, sie seien eine scherende Wirkung der E. M. K. auf den Aether. In der Einleitung zu seinem Buche[1]) sagt er sogar, es wären „Bestandteile" des Aethers, „die" Elektrizität eine „Form" des Aethers und schiebt jene etwa unbestimmt klingenden Behauptungen nur auf unsre Unwissenheit über den Bau des Aethers; damit hat jedoch die Sache nichts zu thun. Der andere Teil seiner Aussagen über den Voltaschen Fundamentalversuch, der dahin geht,

[1]) Neueste Anschauungen über Elektr. Leipzig, Joh. Ambr. Barth. 1896.

dass man es bei demselben nicht mit einer Verschiedenheit des Potentials, sondern der Ladungen zu thun habe, ist ganz anders zu verstehen, als bei uns. Denn er nimmt trotzdem Potentialsprünge an. Nur verlegt er sie nicht an die Grenze der Metalle, sondern an die Grenze Metall, Luft.

3. Allgemeine Theorie des Volta'schen Fundamentalversuches.

Im Folgenden betrachten wir nur die allgemeinen Verhältnisse, welche dieses Phänomen darbietet, gehen also auf feinere Beziehungen nicht ein. Dazu knüpfen wir unsere weiteren Betrachtungen an das im Nachfolgenden beschriebene Experiment an. Dieses Experiment hat eine prinzipielle Wichtigkeit schon deswegen, weil man mit und an demselben die in Betracht kommenden Verhältnisse am schönsten schematisch demonstrieren kann. Auch schützen wir uns durch die gegebene Versuchsanordnung, in welcher die beiden verschiedenen Metalle in dauernder leitender Verbindung stehen, vor Missdeutungen, die entstehen könnten durch die Ungewissheit, ob die Metalle vor der Berührung, im getrennten Zustand, eine Potentialdifferenz haben oder nicht, also nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung ihr Potential noch ändern oder nicht. Sie können eine Potentialverschiedenheit haben. Von Wichtigkeit für die Deutung ist dies

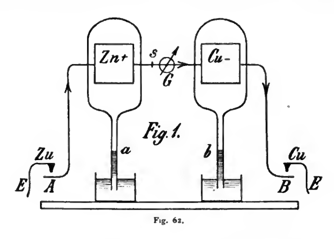


Fig. 62.

weiter nicht mehr, sondern würde nur zur Vervollständigung unseres Wissens nötig sein. Durch jene Versuchsanordnung befreien wir uns auch von den Besonderheiten, die durch die verschiedenen Berührungsweisen entstehen können, bei denen Grösse und Reinheit der zur Berührung kommenden Flächen, die Art der Berührung, ob gleitend, wodurch die paralysierende Schicht weggewischt werden kann, oder senkrecht gegen die Fläche, eine Rolle spielen. Es ist eben hier zu bemerken, dass uns vieles unerforscht erscheint, wo die alte Theorie falsch sah oder überhaupt nichts, weil sie für jene Punkte blind machte.

In der Figur 62, welche die Versuchsanordnung darstellt, sind die Zink- und Kupferstücke mit gaserfüllten Glasröhren umgeben, in denen verdünnte Luft sich befindet und die unten in Quecksilber tauchen.

A und B sind Kontaktstellen, bezw. aus Zn und Cu, G ein Galvanometer. E = Erdleitung.

Nachdem Cu und Zn einzeln mit der Erde in Verbindung gesetzt waren, werden sie durch den Draht s miteinander verbunden, so dass die Berührung beider in dem Punkte s stattfindet, der ausserhalb der Luftthermometer liegt. Links von s bestehen alle Leitungen aus Zn, rechts davon aus Cu. Zn wird positiv, Cu negativ elektrisch. Die Potentiale im Innern beider haben denselben Wert p_m. Verbindet man bei A mit der Erde durch einen Zn-Draht, so erhält die ganze Kombination den Potentialwert O (d. i. eben nach Festsetzung den der Erde), aber es strömte Aether zum Zn, denn in demselben ist die Tendenz vorhanden, ein höheres Potential unter Wärmezufuhr aus der Umgebung, anzunehmen, infolgedessen

muss auch im Innern des Cu das Potential steigen, also Cu wird negativer. Aber ebensowenig als der Druck eines Gases durch Wärmezufuhr steigen kann, solange es mit einem Reservoir konstanten Druckes kommuniziert, so auch hier. Hier aber muss Wärme und auch Aether zugeführt werden, weil der Aether inkompressibel (inexpansibel), während beim Gas blosse Wärmezufuhr deswegen genügt, weil es sich expandiert und gleichzeitig verdünnt. Am Schluss hat die ganze Kombination das Potential Null, wie am Anfang.

Verbindet man Cu mit der Erde, so besteht das Bestreben des Kupfers, sich seiner überschüssigen Ladung zu entledigen, solange, bis dieser Tendenz, den Aether hinauszudrängen, infolge der entstehenden Spannungen im Cu und Zn und wegen des konstanten Potentials der Erde ein Ende gemacht wird. Während des ganzen Prozesses und am Schlusse ist wieder das Potential = o. Diese im Cu gelegene Tendenz stammt im Anfangsstadium der Elektrizitätsbewegung von der Spannung in dem das Cu umgebenden Dielektricum, und daher geht die Strömung während dieser Zeit ohne Wärmezufuhr von statten.

Genau so, wie sich ein Gas unter Wärmezufuhr ausdehnt, so dass am Ende doch derselbe Druck wie am Anfang vorhanden ist (event. unter Wärmeentziehung bei konstanten Druck sich zusammenzieht), so bleibt auch hier das Potential konstant. Aber die Tendenz, Verschiebung zu erzeugen, wird geändert, je nachdem man bei A oder B berührt.

Die abfliessende Elektrizitätsmenge und zufliessende Wärme pro Stromstoss sind sehr klein. Um daher die Abkühlung sichtbarer zu machen, muss man in der Zeiteinheit sehr viele Stromstösse erfolgen lassen, also sehr schnell hintereinander abwechselnd auf A und B drücken. Die Arbeit durch Niederdrücken hat nichts mit der Leistung in der Stromleitung zu thun, denn die sich ansammelnden und entladenden Elektrizitätsmengen können beliebig gross gemacht werden, die freien Ladungen bei A und B beliebig klein. Letztere erfordern Arbeitsleistung, indem von der potentiellen Energie, die sicb durch Niederdrücken in den Federn bei A und B ansammelt, ein Teil zur Ueberwindung der von jenen Ladungen ausgehenden Kräfte gebraucht wird.

Der ganze Vorgang spielt sich so ab, als ob man es mit einer nach s gerichteten Kraftthätigkeit zu thun hätte. Damit ist aber die wesentlichste Bedingung für ein Perpetummobile zweiter Art vorhanden. Die nach dieser Richtung thätige Kraft entspringt nämlich aus der Wärme, wenigstens nach unserer Theorie, was auch durcb die sich an den Indexen a und b anzeigenden Bewegungen des Quecksilbers bestätigt wird. Damit ist auch der Widerspruch zwischen der sog. Kontakttheorie und dem Prinzip von der Erhaltung der Energie aufgehoben, denn die durch den Kontakt bis ins Unendliche erzeugbare elektrische Energie entspringt aus der Wärme; aber es wird der Allgemeingiltigkeit des sog. zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie widersprocben.

Den Strom in s können wir wegen seiner Entstehungsweise einen diskontinuierlichen thermoelektrischen Strom nennen. Er entsteht aus dem thermoelektrostatischen Potential. Der gewöhnliche, von Seebeck entdeckte thermoelektrische Strom ist ein kontinuierlicher thermoelektrischer Strom und zu einem solchen kann das thermoelektrostatische Potential innerhalb eines nur aus Leitern erster Klasse bestehenden Kreises gar nicht Veranlassung geben, denn dieses Potential hat in beiden Metallen denselben Wert. Das Potential, welches den Seebeckstrom erzeugt, ist daher der Art nach von ganz anderem Ursprung. Aus diesem und einem später noch anzuführenden anderen Grunde nennen wir es daher thermoelektrokinetisches Potential.

Das Fundamentalexperiment in der Form des bekannten Kondensatorversuchs ausgeführt, bei dem Berührung in einem Punkte zur Hervorrufung beliebig grosser Elektrizitätsmengen genügt, wirkte auf den grossen Denker und Beobachter Volta mit solch imponierender Gewalt, dass er von chemischen Wirkungen hartnäckig nichts wissen wollte. Dies Experiment schien ihm so rein, dass er vielmehr denen keine Beweiskraft zuschrieb, wo chemische Zersetzung auffällig die Wirkung erhöhte. Wir werden beim galvanischen Element sehen, dass die Geschwindigkeit der chemischen Zersetzung thatsäcbtich eine Rolle spielt. Der Effekt ist aber nicht Null, wenn die Geschwindigkeit der Zersetzung Null ist, also keine chemische Einwirkung vorhanden ist.

Mit einer gerichteten Kraftthätigkeit, wie in s, bei unserem Fundamentalexperiment haben wir es auch in den sich bipolar elektrisch verhaltenden Krystallen zu thun. Daher kommt es, dass sich diese ähnlich wie unsere Kombination Zn, Cu verhalten. Diese Bipolarität ist jedoch schon durch den Bau des Krystallmoleküls bedingt und kommt

unzweifelbaft von der elektrischen Bipolarität der Atome her.

Nullelektrisch (nicht Potential absolut = o) wird die Kombination Zn, Cu, wenn man beide gleichzeitig mit der Erde verbindet, also gleichzeitig bei A und B Kontakt herstellt. Erwärmt man nach Aufhebung der Erdleitung die Kombination, so wird Zn positiv elektrisch werden, weil sein Temperaturkoeffizient grösser als der des Cu, kühlt man ab, so wird es negativ aus demselben Grund.

Beim galvanischen Element erhält man durch abwechselnde Ableitung beider Pole auch Pulsationen, Depolarisation im Innern des Elements nach jeder Berührung vorausgesetzt, und diese können nicht aus chemischen Umwandlungen ihre Energie schöpfen, wenn die E. M. K. des Elements nicht zur Zersetzung des Elektrolyten ausreicht.

Aus jener gerichteten Kraftthätigkeit erklärt sich nun auch die Strömung von Zn zum Cu, wenn beide, nachdem sie ableitend berührt wurden, dann jedes isoliert, hieraut untereinander leitend verbunden werden, auch wenn nach Aufhebung der ableitenden Verbindung in den einzelnen Stücken keine weiteren Potentialänderungen vor sich gehen.

Denn neben dem im Innern konstanten und in beiden zur Berührung kommenden Körpern gleichen Potential bestehen noch Spannungen elektrischer Natur. Daraus geht hervor, dass das Potential allein den elektrischen Zustand nicht charakterisiert. Ebensowenig thut dies die elektrische Intensität allein. Daher kann der elektrische Zustand in einem gegebenen Punkte des Raumes nicht durch die Energie in der Volumeinheit allein bestimmt sein; nämlich nicht durch $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ K allein, wenn $\mathfrak{E}$ = elektrische Intensität im betreffenden Punkte und K die Dielektrizitätskonstante, sondern es müssen eben Potential und Intensität gegeben sein. Jenes ist aber die Voraussetzung des Poyntingschen Theorems, da es nur $\mathfrak{E}$ enthält. Es bezieht sich sonach nur auf Erscheinungen, bei denen $\mathfrak{E}$ sich ändert. Auf Erscheinungen, bei denen die Betrachtung des Potentials als Grösse, die den elektrischen Zustand bestimmt, in den Vordergrund tritt, und die überhaupt nur durch das Potential beschrieben werden können, kann es daher gar nicht angewandt werden.

Auch daraus, dass man die Erfahrung (Faradays Kasten) zu Hilfe nehmen muss, geht hervor, dass der Satz von der in der Volumeinheit enthaltenen Energie K $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ nicht hinreicht zur Herleitung des Satzes, das Potential ist konstant im Innern und an der Oberfläche der Leiter. Erst die Erfahrung lehrt uns, dass im Innern die Variation der Intensität mit dem Orte = o ist; aber nicht, dass es auch der absolute Wert der Intensität wäre. Sogar H. Hertz, der Maxwell zu verbessern suchte, indem er dessen Formeln von jeder theoretischen Herleitung zu befreien, oder, wie er selbst sagte, zu »entkleiden« suchte, glaubte, dass das Potential nicht nötig sei zur erschöpfenden Beschreibung der elektrischen Erscheinungen, denn er selbst hielt die elektrische und magnetische Intensität für dazu ausreichend. Dies ist also nicht wahr. Es können in zwei Punkten des Raumes die Intensitäten gleich sein, ohne dass es die Potentiale sind. Die ponderomotorische Kraftentwicklung wird nur von der Variation der elektrischen Intensität bestimmt, auch für die Berechnung der elektrischen Schwingungen genügt die Intensität allein Der Satz von der Gleichheit des Potentials an allen Stellen eines Leiters kann aus Coulombs Gesetz mittels der Potentialtheorie nur gefolgert werden durch die Annahme separierter elektrischer Quanta oder elektrischen Teilchen. Dies ist aber eine Hypothese. Dieser Satz kann aber auch, wie erwähnt, ohne Hypothese unter Heranziehung der nicht aus dem Coulombschen Gesetz folgenden Thatsache abgeleitet werden, dass nach Faraday im Innern eines Leiters die ponderomotorische Kraftwirkung = o. Das Coulombsche Gesetz und $\mathfrak{E}$ = o sind vollständig von einander unabhängige Thatsachen. Erst durch die Annahme separiert aufeinander wirkender Quantis von elektrischem Fluidum erhalten sie Zusammenhang. Aber auch durch das Maxwellsche Modell eines elektrisierten Körpers. Bei den elektrostatischen Erscheinungen verhält es sich ähnlich wie bei einem mit einer inkompressiblen Flüssigkeit gefüllten elastischen Ball. Der Druck im Innern der Flüssigkeit und die Spannung in der Hülle stehen auch nicht in einem allgemeinen Abhangigkeitsverhältnis, sondern sie sind eben von den elastischen Eigenschaften und den Dimensionen der Wandung abhängig.

Wenn man einem Körper bei konstantem Potential Elektrizität entzieht, so kann dieses nur geschehen, indem sich seine elektrische Kapazität ändert. Nun entziehen wir aber, so behauptet wurde, unserem Körper (Zn) Elektrizität bei konstantem Potential, ohne eine Aenderung seiner Grossenverhältnisse

wahrzunehmen, von denen ja die elektrische Kapazität eines Körpers im allgemeinen abhängt. Daraus folgt also, dass der Körper eine »verborgene Kapazität« besitzen muss. Diese kann abhängen von Verhältnissen an der Oberfläche und im Innern des Körpers. Den Begriff verborgene Kapazität gebrauchen wir hier in einem ähnlichen Sinne, wie man »verborgene Bewegung« gebraucht, z. B. zur Erklärung der Warme.

Ein anderer, sehr viel kleinerer Teil der Elektrizität, welche wir dem Körper bei konstantem Potential entziehen können, kann von einer Zuströmung von Aether aus der Umgebung kommen, nach Aufhebung der leitenden Erdverbindung, und dieser Teil hängt ab von der Zeit, die verflossen ist, seitdem die Verbindung aufgehoben wurde.

Aus diesen Einsichten geht schliesslich hervor, dass man nicht sagen sollte. der Voltasche Fundamentalversuch besteht darin, dass durch den Kontakt zweier Metalle diese elektrisch werden, sondern durch den Kontakt innerhalb eines Dielektrikums mit paralysierenden Eigenschaften verändert sich durch die Wirkung ihrer eingeprägten Potentiale der normal-elektrische Zustand der beiden Metalle. (Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM VIERTEN INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS.

Erster Sitzungstag.

Präsident: Herr Henri Moissan; Vize-Präsidenten: Herren Bancelin, Besnard, Bothment, Bullier, Carletti, Gall, Guntz, Korda, Liebermann, Lippmann, Peterson, von Grüber; Sekretäre: Herren Lebeau, Minet.

Bericht des Herrn Gin: Nutzbarmachung der treibenden Kräfte in Oesterreich-Ungarn. Industrie des Calcium-Carbids. Ausnutzung der in Oesterreich-Ungarn so zahlreich vorkommenden natürlichen Wassergefälle, wodurch neue elektrochemische Industrien entstanden sind; die in den letzten Jahren ausgebeuteten Wasserkräfte z. B. in Meran an der Etsch, Paternion am Kreuznerbach, Lend Gastein am Teufenbach, Mattrei an der Sill, einem Nebenfluss des Inn (Tyrol), Jaice (Bosnien) an der Pliva, Lob. Kovich (Böhmen) an der Elbe, Kerka (Ungarn) am gleichnamigen Flusse, erreichen 23500 P. S. Die Ausbeute anderer projektierter derartiger Anlagen hinzugerechnet, würde eine Summe von 79500 P. S. ergeben, zu denen man die an der Cetina gewonnenen 6000 P. S. hinzufügen muss.

Herr Gin beschreibt hierauf eingehend jede dieser Anlagen. Eine der wichtigsten ist das Wasserwerk von Meran im österreichischen Tyrol an der Etsch, deren Wassermenge in Meran 7 cbm ungefähr bei Niedrigwasserstand beträgt; bei Hochwasser jedoch beträgt diese das 20fache der Wassermenge bei niedrigem Wasser. Im Mittel beträgt also das Wasserquantum 10—12 cbm. Der Wasserfall hat eine Höhe von ungefähr 90 m. Herr Gin giebt eine Schilderung der hydraulischen und elektrischen Anlagen. Sein Bericht umfasst auch die Fabrikation des Calcium-Carbids. Für das Meraner Werk wird der zur Fabrikation des Calciumoxyds notwendige Kalkstein einem 1000 m hoch gelegenen Steinbruch entnommen, der sich an der Seite eines an das Werk angrenzenden Berges befindet; der Kalkstein ist sehr reiner krystallinischer Marmor.

Die verschiedenen Stadien der Calcium-Carbid-Fabrikation sind bekannt, ebenso die Herstellung des Calcium-Oxyds, die Verarbeitung der Rohmaterialien, die elektrischen Oefen, das Zerstampfen und Verpacken des Carbids.

Beim Carbid-Werke von Paternion beschreibt Herr Gin die Abdammung, den Wasserzufuhrungskanal und das gesamte Werk. Das Maschinenhaus enthalt drei Turbinen von 400 P. S., welche bei einer Wasserhöhe von 60 m und einem Wasserverbrauch von 700 l arbeiten.

Das Aluminium- und Carbid-Werk von Lend-Gastein wird getrieben von dem Wasserfall der Gasteiner Ache, der bei einer Höhe von 63 m 4000—5000 P. S. produziert.

Die anderen oben bezeichneten Werke sind in gleicher Weise beschrieben.

Herr Moissan fragt an, wie gross der durch das Zerstampfen des Carbids entstehende Verlust ist? Herr Gin antwortet, dass dieser Verlust im Verhältnis klein ist und noch nicht 5 % erreicht. Beim Carbid in Stücken ist er grösser und veränderlich.

H. Houseau fragt an, welches der Einkaufspreis des Calcium-Carbids ist?

Herr Gin: Der Preis des Carbids variiert bei den verschiedenen Werken. In Meran beträgt der Einkaufspreis pro Tonne 210 frcs.

Herr Besnard zählt die verschiedenen Acetylen-Apparate auf, die auf der Ausstellung von 1900 zugelassen worden, teils in der Kl. 27 auf der Invalidenesplanade, teils in Vincennes oder in den verschiedenen fremden Abteilungen. Er teilt diese Apparate in 5 Hauptklassen ein:

1. Transportable Apparate und Handlampen (21 Aussteller).

2. Tropfapparate (9 Aussteller).

3. Apparate, bei denen das Wasser von unten her und durch besondere Abteilungen mit dem Carbid in Berührung kommt (35 Aussteller).

4. Apparate, bei denen das Carbid in das Wasser hineinfällt. Diese teilen sich in 2 Gruppen:

a) Apparate, bei denen körniges Carbid, und

b) Apparate, bei denen das Carbid in Stücken verwendet wird.

5. Apparate für Acetylen-Gas, das in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, oder für komprimiertes Gas und andere. Das Prinzip eines jeden dieser Apparate ist in Kürze geschildert.

Herr Moissan bittet Herrn Besnard, ob er nicht die Freundlichkeit haben möchte, die Prinzipien dieser Apparate zu demonstrieren.

Herr Besnard stellt sich den Mitgliedern der Sektion zur Verfügung, und es wird bestimmt, dass diejenigen, welche sich für diese Fragen besonders interessieren, sich nach Besuch der Ausstellung nach Vincennes begeben.

Herr Lebeau giebt Bericht über die Geschichte der gesättigten Verbindungen von Silicium und Eisen, und beschreibt ein Verfahren, mittels dessen er zwei Verbindungen von krystallisiertem Eisen Silicat erhält, die er in Varietäten des industriellen Ferrosiliciums wiedergefunden hat.

Zweiter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vize-Präsident: Herr Bethmont.

Bericht des Herrn Marie: Augenblicklicher Stand der Industrie für organische Präparate, die mittels Elektrolyse hergestellt werden. Die Anwendung der Elektrolyse in der organischen Chemie ist noch gering; aber es ist vorauszusehen, dass sie bald die Anwendung der gewöhnlichen organischen Chemie bekämpfen wird.

Bericht des Herrn A. Mathews: Die Industrie des Calcium-Carbids in Amerika. Herr Mathews schreibt die Entwickelung der Carbid-Industrie in den Vereinigten Staaten dem Patente von Wilson von 1895 zu.

Im Jahre 1897 erreichte die Produktion 1925 t. Seitdem sind keine offiziellen Angaben bekannt gegeben worden.

Das Niagara-Werk (New-York) besitzt 25000 effektive Pferdekräfte, dasjenige von Sault-Sainte-Marie (Michigan) hat 20000 P. S., die zur Verwertung gelangen.

Augenblicklich beträgt die Produktion am Niagara 1000 t pro Monat bei 10000 P. S. Das Werk nimmt einen Raum von 118875 Quadratfuss ein, und besitzt 120 »Horrey«-Glühöfen.

Ein Carbid-Werk besteht in Sainte-Cathérine (Canada), das 1200 t pro Jahr bei 1200 P. S. produziert.

Herr Moissan verwahrt sich über die Darstellung des Aluminiums unter Hinweis auf das Wilsonsche Patent. Er bemerkt, dass er die Darstellung des Calcium-Carbids am 12. Dezember 1892 angezeigt hat, während das erste Patent von Wilson erst am 21. Februar 1893 veröffentlicht worden ist; dass endlich Wilson in diesem ersten Patente, wie er selbst sagt, »nur die praktischen Schwierigkeiten zu überwinden suchte, die im Schmelzofen vorhanden sind, was aber jede Möglichkeit der Carbid-Fabrikation ausschliesst. Herr Moissan liest diesen aus dem Wilsonschen Patente entnommenen Schlusssatz vor:

»Ich habe meine Erfindung zur Reduktion anderer Metalle als Aluminium angewandt, und halte dieselbe anwendbar zur Reduktion folgender Metalle: Barium, Calcium, Mangan, Strontium, Magnesium, Titan, Wolfram und Zirkonium.«

Bericht des Herrn Rossell: Die Carbidfabriken in der Schweiz. Das Calciumcarbid hat, als seine Eigenschaften einmal dank der Untersuchungen des Herrn Moissan bekannt waren, eine wahre Umwälzung in diesem Lande hervorgerufen.

Bis zu jener Zeit waren die Fabriken von Neuhausen und Vallorbes die einzigen elektrochemischen in der Schweiz.

Die ersten Versuche zur Herstellung des Carbids sind in dem letzteren Werk gemacht worden, und das Aluminium-Werk von Luterbach ist in ein Carbid-Werk umgewandelt worden.

Herr Rossel beschreibt die z. Z. bestehenden Einrichtungen, besonders das grosse Werk von Neuhausen, la Volta, in Genf, die Fabriken von Langenthal, von la Honza, Hums, Thusis und Vernayez.

Den zur Carbidfabrikation notwendigen Kalk liefert die Schweiz, während die Kohle aus Frankreich und Deutschland importiert wird.

Herr Rossel schliesst seinen Vortrag mit einigen interessanten Bemerkungen über das Vorkommen gewisser gasförmiger Verunreinigungen des Acetylens, besonders des Schwefelwasserstoffes.

Herr Korda hält es für notwendig, auf der Krisis zu beharren, die augenblicklich in der Schweiz vorhanden und nur durch die Ueberproduktion des Carbids entstanden ist.

Herr Moissan bemerkt, dass diese Krisis sich auf andere Länder zu erstrecken droht, da die Produktion des Carbids ungleichförmig sich vermehrt.

Herr Brochet hat bei der Elektrolyse von konzentrierten Lösungen des Natriumhypochlorids erkannt, dass die Hinzufügung von Alkali keinen Einfluss auf die Entwickelung des Prozesses hat, so lange das Hypochlorid im Ueberschuss vorhanden ist. Unter diesen Bedingungen ist die Reduktion vollstandig und die Oxydation stellt fast die Hälfte der Theorie vor. Sobald das Hypochlorid sich vermindert, gehen auch Reduktion und Oxydation zurück in dem Masse als Alkali vorhanden ist. Zusammengefasst ist die Grenze dieselbe fur eine Chlorür- und eine Hypochlorid-Lösung bei demselben Alkaligehalt.

Herr Brochet hat bemerkt, dass bei der Elektrolyse der konzentrierten Hypochlorid-Lösungen die zersetzte Menge grösser ist als die theoretische Berechnung ergiebt. Dies rührt daher, dass ein grosser Teil des Hypochlorids sich plötzlich unter dem Einfluss der Säure in der Nähe der Anode zersetzt. Diese Thatsache ist also bedingt durch die Elektrolyse und wird nicht von dem Faradayschen Gesetze beeinflusst. Herr Brochet schlagt den Namen »untergeordnete Reaktionen der Elektrolyse« vor.

Herr Dupont giebt eine sehr interessante Mitteilung über Extraktion und Präparation der verschiedenen Pflanzensäfte durch Elektrolyse.

Herr Commelin beschreibt einen Akkumulator mit komprimiertem Gas.

Herren Guntz, Peyrusson, Korda knüpfen einige Bemerkungen an diese Mitteilung.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrolytisches Ozon. M. G. Fargetti (Nuovo Cimento 1899, 360—365.)

Verfasser veröffentlicht die Resultate einer Reihe von Versuchen, die er angestellt hat, um die bessten Bedingungen für die Darstellung des Ozons auf elektrolytischem Wege festzustellen. Er fand: 1. Das Blei ist das beste Metall für die Elektroden. 2. Die Menge von Ozon, die durch eine Energie-Einheit hervorgebracht wird, ist proportional der Stromdichte an der Anode. 3. Die beste Konzentration für die Schwefelsäure ist 22° B. (spec. Gew. 1,180) 4. Der Sauerstoff enthält dieselbe Menge von Ozon, welche der elektrolytische Apparat bei — 2° oder + 17° hat. 5. Die Einführung von Luft in den Elektrolyten vermehrt den Gehalt an Ozon. Der Verfasser halt es fur unmoglich, industriell Ozon auf elektrolytischem Wege zu erlangen, denn eine Pferdestunde ergiebt nur 2,73 g Ozon.

Elektrolytisches Bleichen von Baumwolle. (The Electro-Chemical Review. 1900. 5. 74.)

Die zur Diskussion gestellten Fragen, die an verschiedene Firmen, Chemiker etc. gerichtet wurden, waren: Ist die Anwendung von Bleichflüssigkeit, die elektrolytisch erhalten worden ist, allgemein, und sind die damit erlangten Resultate besser als die mit Bleichpulver und auch billiger? Welcher Apparat ist der beste für die Darstellung der Bleichflüssigkeit?

Die Antworten sind sehr interessant.

Die Haupttypen der Apparate für die Darstellung der Bleichflussigkeit basieren auf

der Anwendung der Kohle- oder Platiniridium-Elektroden. Die Kohle-Elektroden sind gut und verhältnismässig billig, einzelne haben z. B. 4 Jahre ohne Reparatur ausgehalten.

Andere ziehen Platinelektroden vor, mit denen sie ebenfalls gute Resultate erhalten haben.

Die mit Kohle-Elektroden erhaltene Flüssigkeit muss vor Gebrauch filtriert werden.

Kellners Platinelektroden-Apparat ergiebt mit einer Losung von 6 kg Salz und 100 l Wasser eine Bleichflüssigkeit, die 1 % wirksames Chlor enthält; der mit Kohle-Elektroden arbeitende Apparat ergiebt nur 0,30 % wirksames Chlor und nutzt also den Strom weniger aus.

Das elektrolytische Chlor oder noch besser Hypochlorit ist teurer als Bleichpulver, aber bedeutend wirksamer.

Die Firma Websky, Hartmann und Wiesen in Schlesien, die Apparate mit Platiniridiumelektroden anwendet, stellte fest, dass die Kosten des elektrolytischen Prozesses auf 4—6 cts. für das kg gebleichtes Garn heruntergedrückt werden konnen und demgemass geringer sind als die bei Anwendung von Bleichpulver. Ausserdem ist der Prozess vereinfacht: 600 kg Garn werden in ein Fass gebracht, in dem sie gewaschen und gebleicht werden ohne Bewegung.

Das Verfahren ist besonders vorteilhaft für feine Garne und feine baumwollene Gewebe und im allgemeine für bessere Waren vorzuziehen.

Die Tuchwaren werden z. B. unter Druck gekocht und dann in einer einzigen Operation gebleicht, obgleich die benutzte Flüssigkeit ½% weniger Chlor hat als die gewohnlich angewendete.

Ueber die metallische Krystallisation verschiedener Metalle in destilliertem Wasser durch elektrische Wanderung M. Thomas Tomasina (Comptes rendus. 1900. 5. II.)

Die Bildung von Ketten elektrolytischer Niederschläge die Verfasser im vorigen Jahre zuerst beobachtete, war die Bestätigung der elektrischen Wanderung des Kupfers im destillierten Wasser, von einer Elektrode zur andern. Die Versuche wurden mit verschiedenen Flüssigkeiten und verschiedenen Metallen wiederholt.

Die Anordnung des Versuchs ist sehr einfach. Die Elektroden sind zwei Platten des Metalls, dessen Niederschlag man haben will. Sie sind mit einem Kommutator verbunden um schnell die Stromrichtung ändern zu konnen.

Am besten erhalt man mit Zinkelektroden eine krystallinische Abscheidung im destillierten Wasser, die sogar dem blossen Auge sichtbar ist. Unter dem Mikroskop sieht man deutlich die metallischen Krystalle des Zinks, die einen sehr lebhaften Glanz haben.

Während der Wanderung des Metalls ist keine sichtbare Gasentwicklung zu bemerken; nach einiger Zeit jedoch oxydieren sich die Metallplatten, die Abscheidung vermehrt sich nicht mehr, und dann erscheint eine Entwicklung von Gasblasen, die von der Kathode ausgeht.

Benutzt man Kupfer als Kathode und Zink als Anode, so erhält man einen Baum von Zinkkrystallen. Aendert man die Stromrichtung, so bildet sich eine schwarze Abscheidung über die des Zinks und dann eine andere von sehr lebhafter roter Farbe, die sich verästelt.

Silber giebt sofort Abscheidungen von Krystallen, die weniger als die des Zinks glänzen. Das Cadmium ergiebt weniger gute Krystalle mit geringem metallischen Glanz.

Wenn man die Entfernung zwischen den Elektroden für einige Zeit vergrössert, sieht man sehr oft sich einen Nebel bilden. Bei Zink und Silber konnte man mit dem Mikroskop in diesem Nebel sehr kleine Krystalle bemerken, deren Struktur nicht erkennbar war, und man konnte feststellen, dass die Ausscheidungen in seinem Innern viel schneller stattfanden.

Im Vaselinol, bei dem man als Elektroden eine Kupferscheibe und einen dicken Draht von demselben Metall benutzte, konnte man nur Nebelfäden bemerken, die das Centrum der Scheibe mit dem Draht verbanden.

Das Aluminium giebt keine sichtbare krystallinische Abscheidung, aber es zeigt ein ihm eigenes sehr interessantes Phänomen. Es bildet eine baumartige Abscheidung von Gasblasen, von denen man aber nicht feststellen konnte, ob sie Aluminium in äusserst fein zerteiltem Zustande enthielten.

Vielleicht können diese Untersuchungen neue Beiträge für die Wanderung der Ionen liefern, und vielleicht konnen sie verschiedene Punkte der Osmosetheorie aufklären.

Bemerkung über die Veröffentlichung von M. Thomas Tommasina: „Ueber die metallische Krystallisation verschiedener Metalle in destilliertem Wasser durch elektrische Wanderung“ M. D. Tommasi (Comptes rendus. 1900. 5. II.)

Der Verfasser des vorigen Artikels scheint übersehen zu haben, dass ich schon in der Sitzung der Akademie der Wissenschaften am 3. April 1882 gezeigt habe, dass verschiedene Metalle krystallisierte Niederschläge liefern konnten, wenn sie bei der Elektrolyse als Anode benutzt werden.

Die beobachteten Resultate waren folgende:

1. In ein U-formiges, mit destilliertem Wasser gefülltes Rohr tauchte man zwei Platinelektroden ein, die mit den Polen zweier Daniell-Elemente verbunden waren. Die Elektroden waren ca. 10 mm von einander entfernt. Selbst nach einiger Zeit zeigte sich keine sichtbare Wirkung. Die freiwerdenden Calorien sind indessen mehr als genügend, um das Wasser zu zersetzen; nämlich: 98 cal > 69 cal.

2. Ersetzt man die positive Elektrode durch einen Silberdraht, so bemerkt man selbst nach 18 Stunden nichts. Entfernt man den Draht und bringt in das Gefäss einen Tropfen Salzsaure, so entsteht eine Trübung von Chlorsilber.

3. Bei einer Batterie von 3 Daniell-Elementen ist die Wirkung besser. Nach 15 Minuten kann

man schon die Auflösung des Silbers feststellen; nach 18 Stunden findet man die Rohre mit einem Gemisch von Silberoxyd und metallischem Silber bedeckt.

4. Ersetzt man die 3 Daniell-Elemente durch 6 Bunsen-Elemente, so wird die Wirkung bedeutend verstärkt.

5. Kupfer liefert ebenfalls eine krystallisierende Abscheidung, wenn man es als Anode anwendet.

6. Gold als Anode angewendet, giebt keine metallische Abscheidung, selbst nicht durch Einwirkung eines Stromes von 8 Bunsen-Elementen.

Elektrische Abscheidung von Nickel. M. C. F. Burgess, (Electrial World and Engineer 1900 p. 554.)

In einer Versammlung der Gesellschaft der Elektriker zu Chicago hat M. C. F. Burgess die Resultate der im elektrochemischen Laboratorium der Universität Wisconsin angestellten Versuche mitgeteilt, um Abscheidungen von Nickel von beliebiger Dichte zu erhalten.

Die Versuche sind mit den gebräuchlichen Nickelbädern und unter den gewohnlichen Bedingungen angestellt. Statt eines kontinuierlichen Stromes wandte er indessen einen alternierenden an. Dieser hatte einen Einfluss auf die Natur des abgeschiedenen Metalles, und es ergab sich, dass man auf diese Weise Nickelabscheidungen von beliebiger Dichte erhalten konnte.

Ueber das Aufhauen der Feilen. M. C. F. Burgess, Electrical World and Engineer 1900 p. 478.)

Der vom Verfasser gefundene Prozess für das Aufhauen der Feilen ist folgender. Die letzteren sind am negativen Pol in einer Lösung von Natriumchlorid aufgehängt, durch die Losung liess er einen Strom von 6 Volt gehen. An der Oberfläche des Metalls entsteht eine rapide Gasentwicklung, die mechanisch Farbe, Oel und Metall entfernt. Das Natrium, welches durch die Einwirkung des elektrischen Stromes frei wird, bildet an der Oberfläche des Eisens Natriumhydroxyd, welches das Oel und Fett verseift. Ausserdem reduzieren das Natrium und der Wasserstoff das Eisenoxyd, und die Feilen sind somit gänzlich gereinigt. Dann genügt es, den Strom umzukehren, die Feilen werden auf ihrer ganzen Oberflache angegriffen und die Zahne werden schärfer. Wenn man mit den Feilen Bronze, Kupfer etc. bearbeitet hat, muss man sie wie die Anoden in einen Elektrolyten bringen, der Kupfer, Zinn etc., aber nicht Eisen auflost.

Verbesserung des Ribbe-Akkumulators. (Die Elektrizität. 1900. 11. 256.)

Zuerst wurde dieser Akkumulator so hergestellt, dass jede Seite einer Bleiplatte mit einer Celluloidplatte bedeckt wurde. In letzteren Platten waren Oeffnungen oder Ausschnitte angebracht, deren aufgebogene Rander die Widerlager für die mit entsprechender Krümmung angeordnete Füllmasse bildeten. Später wurden zwischen die Bleiplatten und die Celluloidplatten einzelne Leisten gelegt. Die Leisten waren einerseits mit den Celluloidplatten und andererseits durch die Bleiplatten hindurch mit einander verklebt. So entstand ein für die wirksame Masse erforderlicher Hohlraum. Die Fenster der Celluloidplatten wurden zu schmalen Schlitzen ausgebildet, welche einen freien Säurezutritt gestatten und die Masse nicht mehr so leicht herausfallen lassen sollten. In neuerer Zeit werden nun die Celluloidplatten wieder unmittelbar auf die Bleiplatten gelegt und der zur Aufnahme der wirksamen Masse bestimmte Raum dadurch erzielt, dass die Bleiplatte nicht mehr wie früher nur mit einigen Durchbrechungen ausgestattet, sondern als Gitterplatte ausgebildet ist. Die Gitterplatte ist in einzelne Felder geteilt und besitzt sehr viele dünne, senkrechte Stabe, während nur wenige, aber starke in horizontaler Richtung vorgesehen sind. Die senkrechten Stäbe haben als Querschnitt ein Viereck, dessen Diagonale gleich der Dicke der Platte ist. Die Füllmasse wird mithin einen Korper bilden, dessen Querschnitt einen doppelten Schwalbenschwanz aufweist. Um die wirksame Masse am Herausfallen zu hindern, wird das Gitter mittels Durchglühen der Celluloidplatten abgedeckt, welche mit einander wie folgt verbunden werden. In gewissen, regelmässigen Abständen ist die Rippenbildung der Bleiplatte unterbrochen, sodass ein zusammenhängendes Stück entsteht. Dieses ist dann mit einer Bohrung ausgestattet, in welche von beiden Seiten die Celluloidplatten hineingedrückt werden, sodass sie sich berühren und durch Bestreichen mit Aceton fest mit einander verklebt werden konnen. Die neue Platte zeichnet sich von den früheren durch geringere Dicke und geringeres Gewicht, sowie durch eine bedeutend grössere Berührungsfläche des Bleies mit der wirksamen Masse aus.

Ueber Behandlung der Akkumulatoren. Dr. E. Sieg, (Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 1900. 35.)

1. Vor jeder Ladung ist nachzusehen, ob die Säure in jedem Kasten mindestens 1 cm über dem oberen Rande der Platten steht, und mit dem Aräometer zu prüfen, ob die Säure in sämtlichen Zellen die richtige Konzentration besitzt. Niemals darf es vorkommen, dass der obere Rand der Elektroden aus der Flüssigkeit hervorragt, denn es werden nur diejenigen Teile der Platten, die in Säure stehen, beim Durchgang des Stromes chemisch verändert. Stehen Teile der Platten aus der Säure heraus, so arbeiten demgemäss die einzelnen Teile der Platten verschieden, was, da mit den chemischen Arbeiten Volumveränderungen verbunden sind, zu Krümmungen der Platten und zum Abreissen oder Einreissen der oberen Rahmenteile führen kann. Das spezifische Gewicht der Saure soll bei den meisten Akkumulatorensystemen mindestens 1,15 bei entladenen und höchstens 1,20 bei geladenen Zellen sein. Zur Bestimmung der Säuredichte dienen Aräometer, d. h. Glaskorper, die

je nach der Dichte der Säure mehr oder weniger in dieselbe einsinken, wobei die höchsten und niedrigsten Punkte, bis zu denen sie eintauchen dürfen, mit roten Strichen an dem engeren Halse des Schwimmkörpers markiert zu sein pflegen.

2. Die zur Füllung der Akkumulatoren verwendete Säure sowie das zur Verdünnung derselben benutzte Wasser muss frei von Chlor-, Arsen- und Stickstoffverbindungen sein und darf auch keinerlei Metalle gelöst enthalten. Am besten ist es, destilliertes Wasser zu gebrauchen. Ganz besonders gefährlich ist für Akkumulatoren auch der Alkohol, der in Brennereien und Brauereien häufig die Luft stark mit seinem Dampfe schwängert. Das Wasser der Säure saugt den Alkoholdampf begierig an, bei der nächsten Ladung wird er durch Oxydation in Essigsäure resp. Aether umgesetzt und beginnt dann sofort seine zerstörenden Angriffe auf die positiven Platten. Während bei Gehalt der Säure an Chlor die Platten sich leicht durch einen gelblichen Belag kenntlich machen, erscheinen sie bei Gehalt der Säure an Salpetersäure und Essig, die sich in grösseren Mengen bereits durch den Geruch, besonders während des Ladens, bemerkbar machen, in schöner schwarzer Farbe, in beiden Fällen wird jedoch das Blei stark brüchig, besonders die Fahnen werden am Säurespiegel stark angefressen, und die Platten zeigen ein auffallend starkes Wachsen und stellenweises Werfen. Es sollte kein Batteriebesitzer versäumen, sich von seinem Lieferanten die chemische Reinheit der Schwefelsäure und destilliertes Wasser besonders garantieren zu lassen, auch dürften die meisten Akkumulatorenfabriken in der Lage sein, stets Lieferanten für garantiert reine Säure angeben zu können, und etwa eingeschickte Säureproben gern gratis auf ihre Reinheit und Verwendbarkeit untersuchen.

3. Sollte gelegentlich eine Zelle trotz gleicher Behandlung mit ihren Nachbarzellen gegen diese eine auffallend geringe Säuredichte zeigen oder in der Gasbildung am Ende der Ladung erheblich zurückbleiben, so ist die Zelle sofort darauf zu untersuchen, ob in ihr ein Kurzschluss vorhanden ist, und eventuell letzterer sofort mitttels eines Glas- oder Holzstabes zu entfernen. Nach Beseitigung des Kurzschlusses ist, wenn möglich, die betreffende Zelle etwas länger zu laden als die anderen, eventuell die ganze Batterie etwas zu überladen; es pflegt dann die Konzentration der Säure in dieser Zelle nach mehreren Ladungen wieder die richtige zu werden, ohne dass ein Nachfüllen dichterer Säure notwendig wird.

4. Beim Nachfüllen der Zellen ist jedes Uebergiessen von Säure und Wasser nach Möglichkeit zu vermeiden, und alles etwa Uebergegossene sofort abzuwischen, damit die Isolatoren und Gestelle stets sauber und trocken sind. Denn jede leitende Verbindung zwischen den Zellen und der Erde bewirkt besonders bei Anlagen mit etwas grösserer Ausdehnung, bei denen auch die Isolation der Leitung häufig zu wünschen übrig lässt, eine Entladung der Batterie respektive von Teilen derselben nach der Erde. Da der betreffende Strom die Messinstrumente in der Regel nicht passiert, erscheint die Leistung derartig unsauber gehaltener Batterien allmählich gegen die ursprüngliche zurückzugehen. Die oberen Ränder der Kasten sind nach Möglichkeit staubfrei zu halten, da Staub stets Säure hinüberzieht.

5. Die vorgeschriebenen Maximalstromstärken für Entladung und Ladung dürfen nicht überschritten werden. Jeder zu starke Strom lockert den Zusammenhang zwischen aktiver Masse und Bleiträger und bewirkt besonders bei der Ladung ein Abfallen der aktiven Masse.

6. Die Ladung der Batterie ist als beendigt anzusehen, wenn die Spannung derselben auf 2,75 Volt pro Zelle gestiegen ist oder wenn alle Platten, auch die negativen, gleichmässig Gas entwickeln. Sobald stärkere Gasentwickelung auftritt, ist der Ladestrom auf die Hälfte herabzusetzen. Längeres Ueberladen der Batterie mit zu starkem Strom ist sorgfältig zu vermeiden, weil die aktive Masse durch die Glasblasen, besonders bei sehr heftiger Entwickelung derselben abgerissen wird. Anderseits empfiehlt es sich, die Ladung der Batterien stets bis zur vollen Gasentwickelung durchzuführen, um erkennen zu können, ob etwa eine Zelle gegen die anderen zurückbleibt, und kleine Unterschiede zwischen den einzelnen Zellen auszugleichen.

7. Niemals darf die Entladung weiter als bis auf 1,75 Volt pro Zelle fortgesetzt werden. Zu weit entladene Platten sulfatieren und krümmen sich. Ein Erkennungszeichen für ungenügende Ladung und zu weite Entladung ist eine ins Gelbbraune gehende Farbe der positiven Platten. Je heller die positiven Platten sind, um so schlechter ist die Batterie in der letzten Zeit geladen worden. Bei dauernder Wiederholung ungenügender Ladung tritt ein weisser Niederschlag an den positiven Platten auf, ihm folgt in der Regel bald ein Krümmen und Unbrauchbarwerden derselben. Richtig geladene positive Platten sehen direkt nach der Ladung blauschwarz oder wenigstens tief braunschwarz aus.

8. Von jeder abnormalen Erscheinung an der ganzen Batterie oder an einzelnen Zellen sollte der Akkumulatorenfabrik sofort stets Mitteilung gemacht werden. Diese wird häufig schon aus der Mitteilung entnehmen können, welcher Fehler in der Behandlung der Batterie gemacht ist; falls dies nicht möglich ist, wird sie die Batterie bei der nächsten Durchreise eines Monteurs nachsehen und den Grund der abnormalen Erscheinung feststellen lassen. Die Fabrik wird dann fast immer Ratschläge geben können, wie etwaigen Schäden in der Batterie in der einfachsten Weise vorgebeugt werden kann oder sie lasst kleine Reparaturen vornehmen, die schnell und billig auszuführen sind, während bei Belassen des Fehlers die ganze Batterie oder grossere Teile derselben in Mitleidenschaft gezogen und zerstört werden können.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mit Chromsäure im elektrolytischen Bad. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. 109012.*)

Die bekannte Regeneration der zu Oxydationszwecken vielfach verwendeten Chromsäure kann mit der Oxydation organischer Korper dadurch direkt verbunden werden, dass man die Oxydation in dem elektrolytischen Bade vornimmt. Es lassen sich so z. B. Chinon aus Anilin, Acetaldehyd aus Alkohol, Anthrachinon aus Anthracen u. s. w. in vorteilhafter Weise gewinnen. Unlösliche Substanzen werden zweckmässig in einem von dem Elektrodenraum z. B. durch ein Filtertuch oder Sieb getrennten Teil des elektrolytischen Bades untergebracht. Statt einen besonderen Teil des elektrolytischen Bades abzutrennen, kann man auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefäss unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und steter Kommunikation steht.

Füllmasse zum Aufsaugen des Elektrolyten bei galvanischen Primär- und Sekundär-Batterien — Chemische Fabrik vorm. Goldenberg, Geremont & Co. in Winkel, Rheingau. — D. R. P. 109016.

Zwischen die Elektroden wird Factis, das zuvor mit dem Elektrolyten getränkt oder, wenn der Elektolyt in Pulverform eingebracht wird, mit demselben vermischt ist, eingestampft. Den bisher benutzten Aufsaugestoffen gegenüber zeichnet sich Factis zugleich durch hohe Widerstandsfähigkeit und grosse Elastizität aus.

Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim und Carl Messinger in Budapest. — D. R. P. 109051.

Das Verfahren betrifft die elektrolytische Behandlung von Korpern, besonders organischen, welche die Elektrizität schlecht leiten, wie z. B. Nitrobenzol. Es wird in der Weise ausgeführt, dass man den Nichtelektrolyten durch einen, in einer Zelle als Kathode dienenden, porösen Leiter erster Klasse, wie z. B. Kohle, hindurchpresst oder saugt. Infolge der dadurch bewirkten feinen Verteilung des Nichtelektrolyten in dem Leiter wird ersterer gewissermassen selbst zur Kathode, und der an derselben ausgeschiedene Wasserstoff tritt so mit dem Nichtelektrolyten in eine energische Reaktion.

Polklemme für elektrische Batterien. — Sächsische Akkumulatorenwerke, Aktien-Gesellschaft in Dresden. (Zusatz zum Patente 106232.) — D. R. P. 109062.



Fig. 63.

Die Polklemme unterscheidet sich von der des Hauptpatents dadurch, dass der Stöpsel mit einem ringförmigen Ansatz A versehen ist, der in die Oelschicht H taucht und so die Kontaktfläche von allen Seiten gas- und säuredicht abschliesst.

Sammlerelektrode. — Josef Gawron in Schöneberg b. Berlin. — D. R. P. 109235.



Fig. 64.

Die Elektrode besteht aus einer Anzahl flacher, mit Löchern versehener Bleikasten b, die mit wirksamer Masse m gefüllt sind, und unterscheidet sich von den bekannten Elektroden dieser Art dadurch, dass die Kasten in der Querrichtung der Elektrode schräg nach oben stehend angeordnet sind. Der Kastenboden ist gewellt oder gerippt, wodurch zwischen diesem und der wirksamen Masse des darunter stehenden Kastens aufsteigende Kanäle c entstehen, durch welche die Gase abziehen konnen. Letztere rufen gleichzeitig eine Strömung des Elektrolyten quer durch die Elektrode hervor.

Verfahren zur Herstellung einer homogenen wirksamen Masse für Stromsammlerplatten. — Camille Brault in Clichy, Seine, Frankreich. — D. R. P. 109236.

Bleioxyd wird mit einem Sulfat der Alkali- oder Erdalkalimetalle innig gemischt und sodann unter Zusatz von destilliertem Wasser in einem luftdicht abgeschlossenen, mit Ammoniakgas angefüllten Raum zusammengeknetet. Die so zubereitete Masse wird darauf getrocknet und nach dem Trocknen zerkleinert. Aus dem erhaltenen Pulver werden sodann die Elektroden hergestellt.

Verfahren zum Entfärben von Zuckersaft durch schweflige Säure und Zinn. — Ranson's Sugar Process, Limited in London. — D. R. P. 109354.

Man leitet in dem Zuckersaft schweflige Säure und setzt dann elektrolytisch gefälltes mikroskopisch fein verteiltes Zinn in Form einer Zinnpaste hinzu, wobei sich neben hydroschwefliger Säure Zinnsulfit sowie auch Zinnsulfür bildet. Das Zinnsulfit zersetzt sich in schweflige Säure und Zinnoxyd, dieses und das Zinnsulfür gehen mit den färbenden Bestandteilen des Saftes unlösliche Verbindungen ein und wirken auch

*) Siehe diese Zeitschrift 1900, S. 31.

rein mechanisch, indem sie beim Ausfällen jene Stoffe mit niederreissen.

Schaltungsweise elektrischer Oefen bei Verwendung von mehrphasigen elektrischen Wechselströmen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 109425.

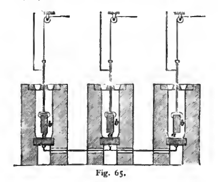


Fig. 65.

In den einzelnen elektrischen Oefen ist die eine Elektrode *a*, welche als Platte oder kastenförmiges Gefäss ausgebildet ist, feststehend, die andere Elektrode *b*, aus einem System von Kohlenblöcken bestehend, über der Platte in vertikaler Richtung beweglich angeordnet. Eine der Phasenzahl des zur Verwendung gelangenden Stromes entsprechende Anzahl Oefen wird derartig geschaltet, dass die beweglichen Elektroden *b* mit je einer der von der Stromquelle kommenden Leitungen verbunden werden, während die Elektroden *a* sämtlicher Oefen mit einander leitend verbunden oder an Erde gelegt werden.

Drahtgewebekathode für elektrolytische Verfahren nach Art des in der Patentschrift 76047 beschriebenen. — James Hargreaves in Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 109485.

Die Erfindung betrifft eine verbesserte Kathode für elektrolytische Zellen, durch welche die Alkaliherstellung wirksamer gemacht und eine grössere Reinheit des Produktes erzielt wird.

Um die Berührung zwischen Kathode und Diaphragma vollständiger zu gestalten, als bei dem Hargreave-Bird'schen Verfahren, wird die Drahtnetzkathode gewalzt, so dass die vorspringenden Drahtseile an den Kreuzungsstellen abgeflacht werden.

Durch Anwendung dieser Kathode ist die mit dem Diaphragma in Berührung befindliche Oberfläche vergrössert, der Durchgang der Gase, Dämpfe und Waschwässer jedoch nicht zu stark verhindert. Infolge der vergrösserten Kathodenoberfläche ist der Widerstand des Stromes vermindert und die elektrische Osmose vergrössert. Die Graham'sche Osmose aber wird gleichzeitig verringert. Folglich erhöht sich die Reinheit des Produktes, da weniger unzersetzter Elektrolyt durch das Diaphragma in den Kathodenraum fliesst.

ALLGEMEINES.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Vorlesungen und Uebungen in der Abteilung für Chemie im Wintersemester 1900—1901. Beginn derselben 16. Oktober 1900. **Für Elektrochemiker.** Geh. Baurat Prof. Berndt: Beschreibende Maschinenlehre, 3 St. — Prof. Dr. Dieffenbach: Chemische Technologie, 4 St., Elektrochemie, 2 St., Elektrochemisches Kollegium, 1 St., Chemisches und elektrochemisches Praktikum. — Prof. Dr. Finger: Ausgewählte Kapitel aus der organischen Chemie, 6 St. — Prof. Dr. Graefe: Höhere Mathematik (für die zu Ostern Eingetretenen), 3 St. Vortrag, 2 St. Uebungen. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Gundelfinger: Elemente der höheren Abgaben, 1 St. Vortrag und Uebungen. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Henneberg: Technische Mechanik, 3 St. Vortrag. — Dr. ffeyl: Anorganische Chemie, spez. Teil, 1 St.. — Geheimrat Prof. Dr. Kittler: Elektrotechnisches Praktikum, 6 St. — Prof. Dr. Klemm: Minerallehre und Gesteinslehre, 3 St. — Prof. Dr. Kolb: Analytische Chemie, 2 St., Analytische Chemie der seltenen Elemente, 1 St., Colloquium über organische Chemie, 1 St. — Prof. Krauss: Maschinenzeichnen, 1 Stunde Vortrag, 3 St. Uebungen. — Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius: Geologie, 2 St., Mineralogisches und geologisches Praktikum, 2 St. — Privatdozent Dr. Neumann: Gesteinsanalytische Methoden, 2 St., Ausgewählte Kapitel aus der Elektrochemie, 1. St. — Prof. Dr. Scheffers: Höhere Mathematik (für die im ffèrbst Eingetretenen), 3 St. Vortrag, 2 St. Uebungen. — Prof. Dr. Schering: Physikalisches Praktikum, 3 St. — Privatdozent Dr. Sonne: Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, 1 St., Chemisch-technisches Kollegium, 1 St. — Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel: Anorganische Chemie, 4 St. Chemisches Praktikum. — Privatdozent Dr. Vaubel: Theoretische Chemie I, 3 St. — Dr. Welle: Untersuchen von Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, 8 Uebungen. — Prof. Dr. Wiener: Darstellende Geometrie I, 4 St. Vortrag, 3 St. Uebungen. — Prof. Dr. Wirtz: Elemente der Elektrotechnik, 3 St. Allgemeine Elektrotechnik I, 2 St. — Prof. Dr. Zeissig: Experimental-Physik, 1 St.

Die Kapitalien in der deutschen elektrotechnischen Industrie. Der Nationalökonom Dr. R. Bürner ermittelte die Kapitalien der deutschen Produktionsfirmen der Elektrotechnik mit rund 800 Mill. Mk. und die Fonds der sogenannten Finanzgesellschaften, welche die Anlage von elektrischen Bahnen und Elektricitätswerken zum Zwecke haben, mit rund 450 Mill. Mk. Nach den Feststellungen desselben Herrn besitzen die elektrischen Bahnen, Elektricitätswerke und Blockstationen in Deutschland einen Anlagewert von rund 1250 Mill. Mk., so dass die gesamte deutsche Elektrotechnik eine Kapitalsmacht von etwa $2\frac{1}{2}$ Milliarden Mk. repräsentiert. Hierbei ist allerdings zu bemerken, dass die Kapitalien der Finanzgesellschaften teilweise in den Anlagewerten der elektrischen Bahnen und Elektricitätswerke wiederkehren.

Die ersten Hilfeleistungen bei Verletzungen durch elektrischen Strom. Die »Korrespondenz für rationelle Ernährungsweise und Gesundheitspflege« von Dr. Ed. Löwenthal, Berlin, schreibt: Es wird bei Verletzungen durch elektrischen Strom unterschieden zwischen Verbrennungen and Bewusstlosigkeit. Bei Ver-

hrennungen ist Kühlen durch kaltes Wasser geboten; wenn die betreffende Korperstelle nur Rötung und Schmerz zeigt, dann ist ein Verband mit Watte umzulegen, die in Oel getaucht wurde. Bei Blasen oder Schorfbildung lege man ein weiches, in Oel getauchtes Leinentuch auf, darüber ein in kaltes Wasser getauchtes Tuch. Dieses — nicht den Oelumschlag — wechselt man recht oft, bis sachverständige Hilfe zur Stelle ist. Beim Eintritt der Bewusstlosigkeit ist unter allen Umständen sofort nach einem Arzt zu schicken. Bis dahin öffne man alle beengenden Kleidungsstücke des Verunglückten, auch Hemdkragen und Beinkleider, dann lege man den Verunglückten auf den Rücken und überzeuge sich vor allem davon, ob noch eine Spur von Atmung zu bemerken ist. Ist dies der Fall, so muss der Kopf in eine etwas erhöhte Lage gebracht werden und Umschläge mit kaltem Wasser auf die Stirn erhalten. Ist keine Atmung wahrnehmbar, so müssen künstliche Atembewegungen vorgenommen werden, indem man den Verunglückten auf den Rücken legt und ihm ein Polster aus zusammengelegten Kleidungsstücken so unter die Schultern schiebt, dass das Rückgrat gestützt wird und der Kopf frei nach hinten überhängt. Dann sind die bekannten künstlichen Atembewegungen zu machen, die darin bestehen, dass man beide Arme unterhalb des Ellenbogens ergreift, sie über den Kopf hinwegzieht, dann einige Sekunden festhält, wieder abwärts bewegt und die Ellenbogen fest gegen die Brustseiten des Bewusstlosen presst. Ist noch ein Helfer zugegen, so mag dieser gleichzeitig die Zunge des Bewusstlosen mit einem Taschentuche fassen und sie kräftig herausziehen, so oft sich die Arme während der künstlichen Atembewegung über dem Kopf befinden; diese letztere Massregel trägt sehr zur Beförderung der Atmung bei. Der Mund muss eventuell gewaltsam mit einem Stück Holz oder ähnlichem geöffnet werden. Sind noch mehr Personen verfügbar, so empfiehlt es sich, die künstlichen Atembewegungen zu zweien nach Kommando auszuführen. Diese müssen solange fortgesetzt werden, bis die regelmässige natürliche Atmung wieder eingetreten ist, sonst mindestens zwei Stunden lang, ehe man auf weitere Wiederbelebungsversuche verzichten darf. Das Einflössen von Flüssigkeiten irgend welcher Art durch den Mund ist zu unterlassen.

Bekanntmachung. In Ausführung der §§ 4 Abs. 2, 10, 12, 14 und 22 Abs. des Gesetzes, betreffend die Patentanwälte vom 21. Mai 1900 hat der Herr Reichskanzler in Bezug auf die Besetzung der Prüfungskommission, des Ehrengerichts und des Ehrengerichtshofes Bestimmung getroffen. Die hiernach berufenen Mitglieder des Patentamts sowie die zur Mitwirkung bestellten berufsmässigen Vertreter in Patentangelegenheiten sind in den folgenden Listen aufgeführt.

A. Liste der Mitglieder der Prüfungskommission.

Vorsitzender: Direktor Robolski. Erster Stellvertreter: Direktor Dr. Rhenius. Zweiter Stellvertreter: Direktor Delbrück. Mitglieder des Patentamts Regierungsräte Dr. Damme, v. Kries, Dr. Thiel, Geheimer Regierungsrat Wilhelm, Regierungsräte Fischer und Dr. Beer. Berufsmässige Vertreter in Patentangelegenheiten: Ingenieur G. Dedreux in München, Ingenieur Robert Deissler in Berlin, Ingenieur C. Fehlert in Berlin, Ingenieur C. Gronert, Ingenieur C. H. Knoop in Dresden, Dr. R. Wirth in Frankfurt a. M.

B. Liste der dem Patentamt angehörigen Mitglieder:

I. des Ehrengerichts:

Vorsitzender: Direktor Dr. Rhenius, Erster Stellvertreter: Direktor Delbrück, Zweiter Stellvertreter: Direktor Robolski, Beisitzer: Regierungsrat Dr. Lehne, Erster Stellvertreter: Regierungsrat Schäfer, Zweiter Stellvertreter: Regierungsrat Geitel.

II. des Ehrengerichtshofs:

Vorsitzender: Präsident von Huber, Erster Stellvertreter: Direktor Robolski, Zweiter Stellvertreter: Direktor Dr. Rhenius, Beisitzer: Regierungsräte von Specht und Dr. Rosing, Erste Stellvertreter: Geheime Regierungsräte Dr. Stephan und Courtois, Zweite Stellvertreter: Regierungsräte Lovenfosse und Strasser.

C. Liste der berufsmässigen Vertreter in Patentangelegenheiten, welche für die Besetzung des Ehrengerichts und des Ehrengerichtshofs heranzuziehen sind:

1) Ingenieur Karl Arndt in Braunschweig, Kaiser Wilhelmstrasse 1 a, 2) Ingenieur Arthur Baermann in Berlin, Karlstrasse 40, 3) Ingenieur H. Betche in Berlin, Neue Rosenstrasse 1, 4) Ingenieur K. Bosch in Stuttgart, Tübinger Strasse 12, 5) Ingenieur G. Dedreux in München, Brunnstrasse 8/9, 6) Ingenieur Robert Deissler in Berlin, Luisenstrasse 31a, 7) Ingenieur C. Fehlert in Berlin, Dorotheenstrasse 32, 8) Regierungs-Baumeister a. D. L. Glaser in Berlin, Lindenstrasse 80, 9) Ingenieur C. Gronert in Berlin, Luisenstrasse 42, 10) Ingenieur F. Hasslacher in Frankfurt a. M., Bleichstrasse 26, Petersthor, 11) Ingenieur Ph. von Hertling in Berlin, Bernburger Strasse 13, 12) Ingenieur C. H. Knoop in Dresden, Amalienstrasse 5, 13) Ingenieur G. Loubier in Berlin, Dorotheenstrasse 32, 14) Ingenieur Carl J. Mayer in Barmen, Alleestrasse 221, 15) Ingenieur L. Puterath in Berlin, Köthener Strasse 34, 16) Ingenieur August Rohrbach in Erfurt, Bahnhofstrasse 6, 17) Ingenieur Dr. Louis Sell in Berlin, Dorotheenstrasse 22, 18) Ingenieur Alexander Specht in Hamburg, Fischmarkt 2, 19) Ingenieur Andreas Stich in Nürnberg, Karolinenstrasse 8, 20) Ingenieur Dr. R. Wirth in Frankfurt a. M., Neue Mainzer Strasse 8.

Berlin, den 7. September 1900.

Der Präsident des Kaiserlichen Patentamts.
von Huber.

Zahlung von Patentgebühren. Laut eines am 27. August 1900 veröffentlichten Präsidial-Bescheides des Kaiserl. Patentamtes vom 13. August 1900 hat die Frist für die Zahlung von Jahresgebühren deutscher Patente auf Grund der Bestimmungen des am 1. Januar 1900 in Kraft getretenen Bürgerlichen Gesetzbuches (§§ 187, 188) eine Aenderung erfahren. Der § 188 Abs. 2 des B. G.-B. schreibt vor: »Eine Frist, die nach Wochen, nach Monaten oder nach einem mehrere Monate umfassenden Zeitraume — Jahr, halbes Jahr, Vierteljahr — bestimmt ist, endigt im Falle des § 187 Absatz 1 mit dem Ablaufe desjenigen Tages der letzten Woche oder des letzten Monats, welcher durch seine Benennung oder seine Zahl dem Tage entspricht, in den das Ereignis oder der Zeitpunkt fällt, im Falle des § 187 Absatz 2 mit dem Ablauf desjenigen Tages der letzten Woche oder des letzten Monats, welcher dem Tage vorhergeht, der durch seine Benennung oder seine Zahl dem Anfangstage der Frist entspricht.« In der Präsidial-Verfügung heisst es sodann wörtlich, dass sich hieraus ergebe, dass der Zeitraum für die Zahlung der Jahresgebühren gegenüber der von dem Patentamt vor dem 1. Januar 1900 angewendeten Berechnung für jede der beiden sechswochigen Zahlungsfristen um je einen Tag kürzer geworden ist.

Durchlass von galvanischen und elektrischen Batterieen, Induktionsapparaten sowie den dazu gehörigen Leitern und isoliertem Draht nach Russland. Das russische Finanz-

ministerium hat im Einvernehmen mit dem Minister des Innern befohlen, die Zirkularverordnung vom 11. Sept. 1881, No. 15573, aufzuheben und künftighin galvanische und elektrische Batterieen, Induktionsapparate nebst dazu gehörigen Leitern, sowie isolierten Draht durchzulassen, ohne den Nachweis einzufordern, dass die Empfänger von der höchsten örtlichen Verwaltungsbehörde die Erlaubnis zum Bezuge der betreffenden Gegenstände erhalten haben, jedoch unter Beobachtung der im Jahre 1880 erfolgten Verordnung, nach der jedesmal, wenn derlei Waren ausgehändigt werden, die Polizei obligatorisch benachrichtigt werden muss unter genauer Angabe, wann, an wen, welcher Art Gegenstände und in welcher Menge ausgehändigt worden sind.

Der Trollhetta-Fall im Dienste der Elektrizität. Bisher sind die Amerikaner in der Ausnützung der natürlichen Wasserkräfte für die moderne Technik allen andern Völkern vorausgegangen und haben besonders am Niagara-Fall eine Kraftstation errichtet, die auf der Welt ihresgleichen nicht hat. In Europa regt sich jetzt jedoch auch eine bedeutende Unternehmungslust, um die in den Wasserfällen gegebenen Kraftquellen zweckmässig zu verwerten. Ein Land, in dem viel nach dieser Richtung geschehen kann, ist Schweden, und besonders ist dabei natürlich an die weltberühmten Trollhetta-Fälle zu denken, die bisher eine Ausnützung nur in bescheidenem Masse erfahren haben. Diese Fälle würden nach der vorläufigen Berechnung eine Arbeitskraft von 220000 Pferdekräften bieten. Nunmehr ist, wie die »Allgemeinen Wissenschaftlichen Berichte« aus Christiania erfahren, ein Konsortium zusammengetreten, das mit einem Aktienkapital von $10^1/_2$ Millionen die Verwertung des Trollbetta zur Erzeugung von Elektrizität in die Wege leiten will. Dieser Plan würde für das ganze südliche Schweden von weittragender Bedeutung sein und der industriellen Entwickelung eine neue Zukunft erschliessen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Moissan, Henri, Professor an der École Supérieure de Pharmacie in Paris, Mitglied der Akademie des Sciences. **Das Fluor und seine Verbindungen.** Autorisierte deutsche Ausgabe. Uebersetz von Dr. Theodor Zettel. Mit 21 in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin W. 1900. Verlag von M. Krayn.

Von den Aufsehen erregenden Forschungen Moissans haben diejenigen über das Fluor und seine Verbindungen in der gesamten wissenschaftlichen Welt ganz besonderes Interesse erregt, ebensowohl wegen der Eigenart der von Moissan eingeschlagenen Methoden, als auch wegen der Ueberraschungen, welche die Resultate ergaben, und nicht zuletzt wegen der Folgerungen, die sich für die Industrie und Technik auf chemischem Gebiete aus Moissans Arbeiten ableiten dürften. Ist doch das Fluor nicht nur eines der am weitesten verbreiteten, sondern auch eines der zu den verschiedensten chemisch-technischen Prozessen in Form seiner Verbindungen am meisten angewendeten Elemente. Trotz dieser Verbreitung und dieser Vielseitigkeit seiner Verwendung war über die Natur des Fluors noch recht wenig bekannt, und erst Moissan blieb es vorbehalten, durch seine musterlichen Forschungen den Schleier von diesem merkwürdigen Elemente wegzuziehen und uns die Erkenntnis seiner Natur und Eigenschaften zu lehren. In vorliegendem Werke nun hat Moissan die Resultate aller seiner langjährigen Studien über das Fluor niedergelegt. Er behandelt zunächst die Abscheidung desselben, sodann die neuen Apparate zur Erzeugung des Fluors, ferner seine physikalischen Eigenschaften, seine Verbindungen mit den Metalloiden; hieran schliessen sich Kapitel über die Untersuchung einiger Fluorverbindungen, die Verbindungen des Fluors mit den Metallen, die Einwirkung von Fluor auf einige organische Verbindungen, über einige Konstanten des Fluors und neue Eigenschaften derselben. Mit besonderem Fleiss ist die Litteratur über das Fluor von ihren ersten Anfängen an zusammengestellt. Das Werk selbst wird für jeden Chemiker heutzutage einen unentbehrlichen Bestandteil seiner Bibliothek bilden müssen, da ja das Fluor fast auf allen Gebieten der Chemie zur Verwendung gelangt, und schon aus diesem Grunde sei das schön ausgestattete Werk, das von einem Schüler Moissans, Herrn Dr. Zettel, eine vorzügliche Uebersetzung erfahren hat, der Beachtung unserer Leser empfohlen. Bei dieser Gelegenheit sei noch darauf hingewiesen, dass zu dem Werke Moissans, Der elektrische Ofen, nunmehr ein Nachtrag erschienen ist, der die neuesten Forschungen mit diesem Ofen behandelt.

GESCHÄFTLICHES.

Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft zu Berlin versendet ihren Prospekt über den zu Paris ausgestellten »Pavillon mit Nernstlampen«. — Derselbe enthält eine genaue Beschreibung des im Salon d'bouneur de l'Electricité der Ausstellung in Paris befindlichen Pavillons und wir empfehlen die hervorragend ausgestattete Broschüre der Beachtung unserer Leser.

Die in München neu begründete Firma **Reiniger & Co** G. m. b. H., Spezialfabrik für elektrische Messinstrumente, hat uns ihren Katalog übersandt, dessen Inhalt in Anbetracht der kurzen Zeit, welche die Firma erst besteht, schon ein recht reichhaltiger genannt werden muss.

Die Firma fertigt Präzisionsmessinstrumente nach dem System Deprez d'Arsonval für Schalttafeln und in Holzkasten transportabel. Elektromagnetische Messinstrumente, Induktionsmessinstrumente für Wechselstrom mit Strom- und Spannungsumformer zur Vermeidung hoher Spannung im Instrument und Vermeidung der teuren Kupferschienen-Zuführung bei hohen Stromstärken. Die Induktionsmessinstrumente werden auch als Montageinstrumente ausgeführt. Den Schluss bilden Messtransformatoren. Als ganz neu dürften die vereinigten Strom- und Spannungsmesser, D. R. P. No. 109254 und 109255 gelten. Ebenso helfen die von der Firma gebauten Präzisionsinstrumente für Gleichstrom mit einer Skalenlänge von ca. 230 mm einem Bedürfnisse ab nach nicht zu teuren, aber genauen Instrumenten für wichtigere, genauere Messungen, wie solche in Laboratorien, Elektrizitätswerken, Versuchsstationen und Prüfstellen von elektrotechnischen Firmen notwendig sind.

PERSONALIA.

Wien. Der ausserord. Professor der analytischen Chemie an der Technischen Hochschule, Dr. Georg Vortmann, wurde zum ord. Professor ernannt.

S. M. der Kaiser hat aus Anlass der Beendigung der Legung des deutsch-nordamerikanischen Kabels den Komm.-Rat Theodor Guilleaume (in Firma Felten & Guilleaume Carlswerk, Akt.-Ges. in Mühlheim a. Rh.) in den erblichen Adelsstand erhoben.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12l. M. 17367. Verfahren zur Darstellung von Alkalikarbonat aus Alkalimetasilicat und Calciumkarbonat. — Alexis Mols, 18 Avenue Van Eyck, u. D. Crispo, 35 Rue des Moulins, Antwerpen; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstrasse 3.

Kl. 12q. F. 12636. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen; Zus. z. Anm. F. 12407. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12l. K. 18204. Apparat zur Elektrolyse von Alkalisalzlösungen unter Benutzung einer Quecksilberkathode. — William Thomson, Baron Kelvin of Largs, Glasgow; Vertr.: E. W. Hopkins, Berlin, An der Stadtbahn 24.

Kl. 12q. L. 14361. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Dr. Walther Löb, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. F. 12489. Diaphragma für Zweiflüssigkeitsbatterien. — Dr. Jean Pierre Fontaine, Paris; Vertr.: O. Lenz, Berlin, Schiffbauerdamm 30.

Kl. 21b. R. 13614. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — Albert Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21b. R. 13722. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern; Zus. z. Anm. R. 13614. — Albert Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21b. J. 5587. Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — Baruch Jonas, Berlin, Emdenerst. 11.

Kl. 21d. M. 18159. Verfahren zur Erhöhung der Magnetisierbarkeit von Gussstücken für Elektromagnete. — Hugo Mosler, Charlottenburg, Knesebeckstr. 82.

Kl. 21f. V. 3601. Vorrichtung zum Erhitzen eines Glühkörpers aus Leitern zweiter Klasse. — Vereinigte Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft, Budapest; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Der Patentsucher nimmt für diese Anmeldung die Rechte aus Artikel 3 und 4 des Uebereinkommens zwischen dem Deutschen Reich und Oesterreich-Ungarn vom 6. Dezember 1891 auf Grund einer Anmeldung in Ungarn vom 31. Mai 1899 in Anspruch.

Kl. 21f. R. 13757. Zündungsvorrichtung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 13803. Zündungsvorrichtung für Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13757. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21b. K. 19102. Sammlerelektrode; Zus. z. Anm. K. 19101. — Knickerbocker Trust Company, New-York; Vertr.: Karl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21b. K. 17783. Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — Robert Krayn, Berlin, Oranienburgerstr. 58.

Kl. 21b. K. 19101. Sammlerelektrode. — Knickerbocker Trust Company, New-York; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann und Th. Stort, Berlin, Hindersinst. 3.

Kl. 21f. L. 12326. Vorrichtung zum selbstthätigen Ausschalten von an die Elektroden angelegten Heizkörpern für Elektrolyt-Glühlicht. — Dr. H. Lux, Berlin-Wilmersdorf, Kaiser-Allee 113, und Richard Adam, Berlin, Gohenstr. 7.

Kl. 21h. B. 25242. Elektrischer Ofen. — Dr. W. Borchers, Aachen, Loosbergstr. 3.

Kl. 21f. B. 25959. Einrichtung zum Betriebe elektrischer Glühlampen mit Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Böhm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. R. 13814. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 13948. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13814. Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 48a. B. 25650. Anodenträger für die elektrolytische Behandlung von Metallabfällen. — Herman Becker, Paris; Vertr.: O. Lenz, Berlin, Schiffbauerdamm 30.

Erteilungen.

Kl. 12o. 114393. Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Erdkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf schwefelfreie Mineralöle, Harzöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden Säuren; Zus. z. Pat. 112630. — Dr. O. Helmers, Hamburg, Fahlsbüttelerstr. 174.

Kl. 12h. 114391. Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. — R. Eycken, Lille, Ch. Leroy, Wasquehal, and R. Moritz, Lille; Vertr.: Dr. G. Krause, Cöthen i. A.

Kl. 12h. 114193. Elektrodeneinrichtung. — The General Electrolytic Parent Company Limited, Farnworth in Widnes; Vertr.: C. H. Knoop, Dresden.

Kl. 12i. 114219. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure aus Chlor und Wasserstoff. — H. & W. Pataky, Berlin.

Kl. 21b. 114026. Sammlerelektrode. — C. Siber, Berlin, Friedrichstr. 14.

Kl. 21f. 114241. Elektrische Lampe mit Nernst'schem Glühkörper. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 114242. Elektroden für Bogenlampen mit einem Zusatz von wenigstens 3 % Metall- oder Metalloidsalzen. — H. Bremer, Neheim a. d. R.

Kl. 21h. 114027. Rohrenförmige elektrische Heizvorrichtung aus Konstanteinmasse. — J. F. Bachmann, A. Vogt, C. C. Weiner, Dr. J. Kirchner, A. König u. Dr. A. Jörg, Wien; Vertr.: C. Fehlert und G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21h. 114028. Elektrisch beheizter rotierender Schmelztiegel — F. E. Hatch, Norway, V. St. A.; Vertr.: Carl O. Lange, Hamburg.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1900.

DIE ERNIEDRIGUNG DES GEFRIERPUNKTES DURCH MISCHUNGEN VON ELEKTROLYTEN.

Von *James Barnes.*

In einer Abhandlung, die im Laufe des letzten Winters dem Dalhousie College übergeben wurde, beschrieb Mr. E. H. Archibald die Experimente, welche er angestellt hatte, um die nach Professor Mac Gregors Methode erlangten Ionisationskoeffizienten für Mischungen von gleichmolekularen Lösungen zweier Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion zu prüfen. Mit Hilfe dieser Koeffizienten und mit der Konstanten von Van 't Hoff berechnete er die Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen; dann verglich er die berechneten mit den experimentellen Werten. Er fand, dass die Differenz zwischen diesen Werten im allgemeinen gleich dem arithmetischen Mittel aus den Differenzen zwischen den berechneten und experimentellen Werten der Erniedrigungen bei den entsprechenden einfachen Lösungen war; daher wurde die Prüfung für ausreichend gehalten. Auf Anregung von Professor Mac Gregor stellte ich ähnliche Experimente mit Mischungen nicht gleichmolekularer Lösungen, sondern mit Lösungen verschiedener Konzentrationen an. Die benutzten Elektrolyte waren Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure.

Bei Mischungen nicht gleichmolekularer Lösungen ist Mr. Archibalds Methode zur Prüfung der Ionisationskoeffizienten nicht anwendbar. Für derartige Mischungen war es daher nötig, eine Gleichung für die Erniedrigung des Gefrierpunktes mit Hilfe der Ionisationskoeffizienten aufzustellen.

In einer einfachen Lösung, welche n Gramm-Moleküle eines Elektrolytes pro Liter enthält, ist die Anzahl der dissoziierten Moleküle na, die der nicht dissoziierten $(1-a)n$, wenn man mit a den Ionisationskoeffizienten bezeichnet. Wenn ein Molekül dieses Elektrolyten in m Ionen zerfällt, so ist die Anzahl der freien Ionen nma; die Gesamtzahl der nicht dissoziierten Moleküle und freien Ionen in dieser Lösung beträgt:

$$(1-a)\,n + nma \text{ oder } n\,(1 + a\,(m-1))$$

Bei der Annahme, dass ein freies Ion dieselbe Wirkung auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes wie ein Molekül ausübt, und dass in einer Lösung die Moleküle so weit getrennt sind, dass keine Vereinigung derselben eintritt, erhält man, wenn man mit δ die Erniedrigung des Gefrierpunktes und mit M die molekulare Erniedrigung, d. h. die Erniedrigung, die durch ein Gramm-Molekül oder ein Gramm-Ion hervorgebracht wird, bezeichnet:

$$M = \frac{\delta}{n\,(1 + a\,(m-1))} \qquad (1)$$

Bei Mischungen einfacher Lösungen wurde die Erniedrigung Δ des Gefrierpunktes entsprechend der obigen Annahme durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\Delta = \left[M_1 N_1 \left(1 + a_1 (m_1 - 1)\right) + M_2 N_2 \left(1 + a_2 (m_2 - 1)\right) + \ldots \right] \quad (2)$$

1, 2 etc. bezeichnen die Elektrolyten, m die Anzahl der Ionen, in die sich die Moleküle der entsprechenden Elektrolyten zerlegen, a die Ionisationskoeffizienten in der Mischung, N die Konzentrationen (in Gramm-Molekülen pro Liter) der Mischung bezüglich der entsprechenden Elektrolyten und M die Erniedrigungen, die durch ein Gramm-Molekül oder ein Gramm-Ion der nicht dissoziierten und dissoziierten Teile der entsprechenden Elektrolyten hervorgerufen werden. a wird in dieser Gleichung durch die zu prüfende Methode gegeben; m kann bei den gewählten Elektrolyten nur einen Wert haben, und N ist daher bekannt; aber welchen Wert M hat, ist zweifelhaft. Man fand für die einfachen Lösungen der drei angewandten Elektrolyte, dass die molekularen Erniedrigungen sich vergrösserten, je konzentrierter die Lösungen wurden. Dies scheint anzuzeigen, dass ein Molekül oder ein Ion, wenn es in Gegenwart einer grossen Anzahl von Molekülen und Ionen vorhanden ist, eine grössere Erniedrigung hervorbringt, als wenn es nur in einer kleineren Anzahl vorhanden ist. So wurde bei einer Lösung, die durch Mischen einfacher Lösungen verschiedener Elektrolyten hergestellt wurde, angenommen, dass, da die Anzahl der Moleküle oder Ionen die Wirkung, die ein Molekül oder ein Ion auf die Erniedrigung des Gefrierpunktes hat, zu beeinflussen scheint, bei der durch ein Molekül oder ein Ion hervorgebrachten Erniedriguug, der Elektrolyt 1, der von Molekülen und Ionen dieses Elektrolyten 1 und der andern Elektrolyten 2, 3 etc. umgeben ist, denselben Wert haben würde, als wenn alle Moleküle und Ionen, die ihn umgeben, zum Elektrolyten gehörten. So ist in der oben erwähnten Formel M als gleich anzusehen den molekularen Depressionen in einfachen Lösungen von der Konzentration $N_1 + N_2 +$ etc.

Die Anwendung dieser Gleichung auf die Berechnung der Erniedrigung bei Mischungen wird für die obige Annahme und für die angewendeten Ionisationskoeffizienten sofort einen Beweis geben. Ich habe sie auf Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid angewendet. Diese Salze wurden wegen ihrer einfachen molekularen Struktur und der annähernden Gleichheit ihrer Ionisationsgrade gewählt. Dann auf Mischungen von Natriumchlorid und Salzsäure, die wegen ihrer einfachen Struktur und wegen des beträchtlichen Unterscbiedes in ibrem Ionisationsgrade ausgewählt wurden. Drittens habe icb sie angewendet auf Mischungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure, die deswegen genommen wurden, um die Methode für die Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in einer Mischung von drei Elektrolyten zu prüfen.

Das folgende ist eine Uebersicht über die Arbeit, die dabei auszuführen war: 1) Reinigung der Materialien; 2) Konstruktion und Kalibrierung der bei den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit und den Gefrierpunkt benutzten Instrumente; 3) Herstellung einer Reihe von einfachen Lösungen der drei Elektrolyten; 4) Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0° C; 5) Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit bei 0° für die Reihen von einfacben Lösungen; 6) Berechnung der Ionisationskoeffizienten bei 0° aus den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit; 7) Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der einfachen Lösungen; 8) Berechnung der molekularen Erniedrigung für jede Lösung der drei Elektrolyten; 9) Bereitung einer Mischung von zwei und drei Elektrolyten; 10) Messung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen; 11) Bestimmung der Ionisationskoeffizienten der Elektrolyten in den Mischungen; 12) Berechnung der Erniedrigung des Gefricrpunktes in den Mischungen.

Diese Experimente wurden im Dalhousie College, Halifax, ausgeführt.

Materialien, Apparate und Methoden.

Die Salze und Säuren wurden von Merk bezogen. Die Salze wurden einmal umkrystallisiert; ihre Lösungen und auch die der Sauren hatten Werte fur die Leitungsfähigkeit, welchen mit den von Kohlrausch angegebenen genügend übereinstimmten. Man nahm daher an, dass die Elektrolyten für den vorliegenden Zweck genügend rein waren. Das bei der Bereitung der Lösungen benutzte Wasser wurde nach der in meiner früheren Abhandlung beschriebenen Methode gereinigt, es hatte bei 18° eine Leitungsfähigkeit von ungefähr 0.95×10^{-6}, ausge-

drückt in Kohlrauschs neuer Einheit (ohm $^{-1}$ cm $^{-1}$).

Die Lösungen von Kalium- und Natriumchlorid wurden durch direktes Wagen hergestellt, nachdem die Salze zuerst bis zur Gewichtskonstanz im Luftbade getrocknet wurden. Die Lösungen von Salzsaure wurden volumetrisch mit einer Normal-Lösung von Kaliumhydroxyd mit Phenolphtalin als Indikator analysiert. Alle Buretten und Pipetten, die bei der Bereitung und Analyse dieser Lösungen gebraucht wurden, waren nach dem Gewicht des destillierten Wassers, welches sie ausfliessen liessen, kalibriert, die Flaschen nach dem Gewicht des Wassers, das sie bei 0° enthielten.

Die Beobachtungen über das spezifische Gewicht bei 18° der einfachen Lösungen und ihrer Mischungen wurden mit einem Pycnometer nach Ostwald-Sprengel gemacht. Diese Beobachtungen wurden angestellt, um Gewissheit zu erlangen, ob beim Mischen der einfachen Lösungen eine Volumveränderung eintritt. Man fand, dass bei Lösungen von der angewendeten Konzentration keine merkliche Aenderung eintrat, und nahm an, dass dasselbe bei 0° der Fall sein würde.

Die Leitungsfähigkeiten werden nach Kohlrauschs Methode mit Wechselstrom und Telephon bestimmt. Die Wheatstone'sche Brücke bestand aus vier Drähten, von denen aber nur zwei (100 und 1000 Ohm) benutzt wurden. Diese Drahte waren richtig bei 17,5° C. und hatten einen Temperaturkoefficient von 0·000267 fur $^1/_{100}$° für das Ohm. Die Temperaturkorrektion wurde angewendet, wenn die Beobachtungen im Keller, auf den wir unten zurückkommen werden, gemacht wurden.

Der Platin-Brücken-Draht wurde nach der von Stronhal und Bauro vorgeschlagenen Methode mit zehn deutschen Silberdrähten von gleicher Länge kalibriert. Ein von Ericson in Stockholm hergestelltes Telephon und ein nach einem Plan von Ostwald angefertigtes Induktorium, das ein hohes klares Zeichen gab, wurden angewendet. Für eine genauere Beschreibung des Pycnometers und der bei den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit benutzten Instrumente siehe meine Abhandlung, auf die ich mich oben bezogen habe.

Drei elektrolytische Zellen von zwei Typen werden benutzt. Eine U-förmige wurde für die stärkeren Lösungen der Salzsäure benutzt. Die beiden andern hatten die Form nach Arrhenius.

Die eine von diesen, deren Elektroden ungefähr $^1/_2$ cm auseinanderstanden, wurde für die schwachen Lösungen, die bei der Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfahigkeit bei 0° angewendet wurden, benutzt; die andere, deren Elektroden ungefähr 5 cm von einander entfernt waren, für die starkeren Lösungen der beiden Salze. Die Elektroden waren sämtlich aus starkem Platinblech, das fest auf dem Platindraht und den Glasverbindungen haftete, so dass die einmal bestimmte Kapazitat der Zelle dieselbe blieb für eine ganze Reihe von Experimenten. Diese Elektroden wurden mit Platin überzogen in einer Lösung, welche nach Lummer und Kurlbaums Vorschrift hergestellt wurde. Den Reduktionsfaktor von einer jeden dieser Zellen, durch den die beobachteten Leitungsfähigkeiten auf den von Kohlrausch angewendeten Normalwert reduziert wurden, erhielt man, indem man die für zwei sorgfaltig hergestellte Lösungen von Kaliumchlorid bestimmten Werte mit den von Kohlrausch angegebenen für dieselben Konzentrationen verglich. Die Angaben für die Bestimmung der Reduktionsfaktoren waren nur bei 18° bemerkbar; da aber die Zelle aus Glas war, so war ihr Wert bei 0° praktisch nicht verschieden von dem bei 18°.

Das Wasserbad, das bei den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit bei 18° benutzt wurde, war dasselbe, welches in meiner früheren Abhandlung beschrieben ist.

Für die Beobachtungen bei 0° wurde das Bad so geändert, dass die Temperatur dauernd auf 0° durch Eisstücke, die im Wasser schwammen, gehalten werden konnte, während das Wasser beständig in Bewegung gehalten wurde. Um zu verhindern, dass das Eis mit der Zelle in Berührung kam, wurde um dieselbe ein cylindrisches Drahtnetz von 17 cm Durchmesser gestellt, das bis 10 cm über den Boden des Bades reichte. Durch Hinzufügen oder Entfernen von Eisstücken aus dem Salzwasser konnte die Temperatur des Bades genügend lange leicht bis auf $^1/_{25}$° genau gehalten werden, um die Leitungsfähigkeit zu messen. Die Beobachtungen wurden in einem Erdgeschoss gemacht, in dem die Temperatur während der Wintermonate im allgemeinen unter 6° war. Das benutzte Thermometer war in $^1/_{500}$° geteilt und sein Nullpunkt wurde durch den Verfasser des Aufsatzes bestimmt. Jede Lösung hatte eine Temperatur von ungefahr 0°, bevor man sie in die Zelle brachte.

Die Methode zur Auffindung des Gefrierpunktes war im Prinzip dieselbe, wie sie

von Loomis vorgeschlagen worden ist. Das Bad war grösser, als das von Loomis gebrauchte und das Umrühren wurde mechanisch bewirkt.

Das benutzte Thermometer hatte die Form nach Beckmann. Es war in hundertstel Grade geteilt und konnte mit Hilfe eines kleinen Mikroskops, das sich auf einem aufrechten Gestell befand, bis auf $^1/_{1000}{}^0$ abgelesen werden. Dieses Thermometer war an einem bestimmten Platze seines Gestelles fest in dem Kork des inneren Gefriercylinders (die Gefriercylinder bestanden aus einem inneren und einem äusseren Cylinder; der innere enthielt die Lösung, deren Gefrierpunkt bestimmt wurde) befestigt, sodass seine Kugel 2 cm über dem Boden des Cylinders stand, wenn es benutzt wurde.

Der innere Gefriercylinder war 28 cm lang und hatte 2,8 cm Durchmesser; der äussere Cylinder war 25 cm lang und hatte einen Durchmesser von 3,15 cm. Die Dicke des Glases betrug ungefähr 1 mm, zwischen den beiden Cylindern befand sich ein Luftraum von ungefähr 1,5 mm. Dieser Raum war hinreichend, um die Bildung von Eis an der Wand des Cylinders zu verhindern. Der innere Cylinder wurde im äusseren durch zwei Streifen, einen oben, den andern unten, aufrecht gehalten. Diese Streifen verhinderten auch die gegenseitige Beruhrung der Wände. Die Länge der Cylinder gestattete, dass die Lösung gut in das Bad eingetaucht und dadurch fast von dem Einfluss der äusseren Temperatur freigehalten werden konnte.

Bei der Bestimmung des Gefrierpunktes einer Lösung werden diese Cylinder mit einer Mischung von Salzwasser und Eis umgeben, die in einem Glasgefäss von 35 cm Höhe und 11 cm Durchmesser enthalten war (Schutzbad genannt). Der Deckel für dieses Gefäss wurde aus dem Schutzbad eines Beckmann-Apparates genommen. Das Glas des Gefässes war $^1/_2$ cm dick und wurde mit Asbestpappe umkleidet, damit die Einwirkung der Temperatur des Beobachtungsraumes verringert wurde. Es war nötig, dieses Bad auf eine konstante Temperatur innerhalb eines fünfzigstel Grades zu halten, wenn man Werte für den Gefrierpunkt, die bis auf weniger als $^1/_{1000}{}^0$ stimmen sollten, erhalten wollte. Man erreichte es dadurch, dass das Bad beständig in Bewegung gehalten wurde. Irgend eine Temperaturänderung wurde schnell durch ein Thermometer, das in fünfzigstel Grade geteilt war, angezeigt. Die Temperatur des Bades konnte durch Hinzufügen von Wasser, welches die Temperatur des Zimmers hatte, erhöht oder durch Eisstücke erniedrigt werden; Schnee war, wenn zu erlangen, vorzuziehen.

Der Platinrührer für den Gefriercylinder hatte die gewöhnliche Kreisform und hatte einen dünnen Platindraht, der gegen die Wand des Cylinders rieb und dadurch die Bildung von Eis verhinderte. Bei beständigem Umrühren hatte das Eis keine Neigung, sich zusammen zu ballen und zur Oberfläche zu steigen, sondern man konnte sehen, wie es sich durch die ganze Lösung in dünnen, glänzenden Partikeln bewegte. Der Umrührer des Schutzbades bestand aus einem dicken Kupferdraht mit zwei Ringen, dem einen für den oberen, dem anderen für den unteren Teil. Beide Umrührer wurden mechanisch durch einen von Henricis Heissluftmotoren bewegt, der ungefähr 3 cm von dem Gefrierpunktsapparat entfernt war. Durch einen leichten Riemen bewegte dieser Motor ein kleines hölzernes Rad, das sich über dem Schutzbad befand. Eine Stange verband dieses Rad mit einem Schieber auf einer vertikalen Leitstange; an diesem Schieber waren die beiden Umrührer befestigt. Durch Entfernung der Verbindungsstange von dem Centrum des Bades konnte die Wirkung des Umrührers verändert werden. Da ungefähr 70 ccm Lösung gebraucht wurden, war ein Kolbenhub von 11 cm nötig, damit der Ring des Umrührers in dem Gefriercylinder gerade den Boden berührte und ungefähr $^1/_2$ cm bis unter die Oberfläche der Lösung reichte. Auf diese Weise werden alle Lösungen gleichmässig umgerührt, und da der Gang der Maschine absolut gleichmässig war, wurde jede Lösung in genau derselben Weise umgerührt.

Ein anderes Glasgefäss von denselben Dimensionen wie das Schutzbad enthielt Salzwasser und Eis von ungefähr -10^0 (es hiess das Gefrierbad); der Zweck dieses Bades war, die Lösung in dem Gefriercylinder auf ungefähr $0,3^0$ unter den Gefrierpunkt zu bringen.

Der Hammer einer gewöhnlichen elektrischen Glocke wurde benutzt, um an das Thermometer zu schlagen. Der Strom einer Edison-Lalande-Zelle war genügend stark, um schnelle und kräftige Schläge hervorzurufen.

Die Methode von Raoult wurde angewendet, um die Erhebung über die Temperatur des Schutzbades, der konvergenten Temperatur dieses Apparates, zu bestimmen, d. h. die Temperatur, die schliesslich angenommen wird von einer Lösung, die umgerührt worden ist und kein Eis mehr hat,

wenn sie mit dem Schutzbad dieselbe Wärme hat. Den Gefrierpunkt des Wassers erhielt man zuerst. Das bei dieser Beobachtung gebildete Eis wurde dann geschmolzen, die Gefrierzylinder enthielten das Wasser, das in das Schutzbad zurückging, und das Umrühren begann. Mit dem Schutzbad, das beständig auf 0° gehalten wurde, fiel die Temperatur des Wassers in den Gefrierzylindern zuerst schnell, dann langsamer, bis sie bei 0,05° constant blieb. Dieses Experiment wurde mit demselben Resultate wiederholt; man erfuhr es, dass die konvergente Temperatur 0,05° über der Temperatur des Schutzbades lag. Deshalb wurde bei allen Experimenten die Temperatur des Schutzbades so eingerichtet, dass sie 0,05° unter dem Gefrierpunkt der Lösung lag. Man fand auch mit Wasser, dass das Schutzbad erforderte, dass es diesen selben Wert unter dem Gefrierpunkt (0,05°) war, damit der Wert des Gefrierpunktes, der mit einer sehr kleinen Menge Eis bestimmt war, mit dem mit einer grossen Menge erhaltenen übereinstimmte.

Die Methode zur Ausführung einer Beobachtung über den Gefrierpunkt war folgende: Der Gefrierzylinder wurde mit der Lösung bis zu einer Marke am Glas (ungefähr 70 ccm) gefüllt. Dann wurde er in das Gefrierbad gebracht, wo er blieb, bis die Temperatur durch beständiges Rühren auf ungefähr 0,3° unter den Gefrierpunkt der Lösung erniedrigt war; dieser Punkt wurde durch ein vorhergehendes Experiment bestimmt. Die Gefrierzylinder wurden jetzt schnell in das Schutzbad, das die verlangte Temperatur (0,05° unter dem Gefrierpunkt der Lösung) hatte, gebracht, und das Umrühren begann. Nach zehn Minuten, in welcher Zeit die Lösung innerhalb 0,1° ihres Gefrierpunktes gestiegen war, wurde ein kleiner Eiskrystall durch eine Glasröhre im Korken eingeführt. Als die Eispartikel sich allmählich durch die Lösung bildeten, stieg das Quecksilber im Thermometer und nahm nach ungefähr einer Minute eine feste Stellung ein. Dann begann das Klopfen und wurde eine halbe Minute fortgesetzt; dann liess man das Klopfen und Umrühren aufhören und las mit Hilfe des Mikroskops ab. Nach nochmaligem Umrühren und Klopfen las man das Thermometer noch einmal ab; diese Ablesung sollte die erstere kontrollieren. Man trug Sorge, das Schutzbad während dieser beiden Beobachtungen beständig auf der erlangten Temperatur zu halten. Die Cylinder wurden jetzt entfernt, das Eis geschmolzen und dieselbe Operation für eine zweite Beobachtung wiederholt.

Da eine Aenderung im Luftdruck eine entsprechende Aenderung am Thermometer verursacht hatte, so wurde der Gefrierpunkt des benutzten Wassers alle drei Stunden bestimmt.

Die Temperatur des Zimmers wurde so niedrig und so gleichmässig als möglich während der Experimente gehalten, und keine Beobachtung wurde bei einer Temperatur von mehr als 5° C. gemacht.

Da das Gefrieren meiner Lösungen ungefähr 0,1° unter dem Gefrierpunkt begann, war das gebildete Eis so gering, dass die gewöhnlich für die Aenderung in der Konzentration und daher auch in der Erniedrigung angewendete Korrektion innerhalb der Fehlergrenze liegt. Daher sind die Resultate ohne Korrektionen angegeben.

Einfache Lösungen.

Bei den Elektrolyten KCl, NaCl und HCl ist nur ein Weg möglich, um ihre Moleküle zu dissozieren, nämlich in zwei Ionen, daher reduziert sich Gleichung (1) auf

$$M_n = \frac{\delta}{n(1+a)} \qquad (3)$$

Für die Bestimmung der Werte von M sind die andern Grössen δ, n und a aus Beobachtungen über einfache Lösungen erlangt; man nahm an, dass a gleich ist dem Verhältnis der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit zu der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung. Da die Lösungen eine Temperatur von ungefähr 0° bei der Bestimmung des Gefrierpunktes hatten, mussten die Ionisationskoefficienten bei annähernd derselben Temperatur bestimmt werden. Zu diesem Zwecke wurden Messungen über die Leitungsfähigkeit bei 0° gemacht, und zwar an Lösungen von der benutzten Konzentration bei den Beobachtungen über den Gefrierpunkt und auch von sehr verdunnten Lösungen der Elektrolyten.

Die letzteren Messungen sind erforderlich für die Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°.

Bestimmung der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°.

Eine Reihe von einfachen Lösungen, deren Konzentration für die Salze von 0,01—0,0001, für die Säure von 0,01—0,001 schwankte, wurde hergestellt und die Leitungsfähigkeiten bei 18° und bei 0° gemessen. Die Leitungsfähigkeit des Wassers, das bei der Bereitung dieser Lösungen ge-

braucht wurde, wurde bei beiden Temperaturen gemessen und sein Wert in jedem Fall von der Leitungsfähigkeit der Lösung abgezogen. Grosse Sorgfalt wendete man an, um mit diesen verdünnten Lösungen gute Resultate zu erhalten. Die Elektroden wurden durchgängig mit einem Teil der Lösung gewaschen, bevor sie in die Zelle gebracht wurden. Die Lösungen und das benutzte Wasser wurden so wenig als möglich der Luft ausgesetzt, die Messungen wurden unmittelbar nach Herstellung der Lösung ausgeführt. Die Messungen wurden dreimal wiederholt, und das Mittel der erlangten Werte wurde als der wahrscheinlichste Wert angenommen.

Die folgende Tafel I giebt die so erhaltenen Werte und das Verhältnis $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$, wo μ_{18} und μ_0 die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei 18° respektive 0° sind. Die Konzentrationen sind in Gramm-Molekülen pro Liter bei 0° ausgedrückt und die spezifischen Leitungsfähigkeiten in Ausdrücken dieser Einheit und Kohlrauschs neuer Einheit der Leitungsfähigkeit.

Tafel I.

Konzentration	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei 18° (μ_{18})	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei 0° C. (μ_0)	$\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$
	KCl (74,59)		
,010	1224	775	.367
.005	1244	787	.367
.001	1278	809	.367
.0005	1284	814	.366
.0002	1293	821	.366
.0001	1298	824	.365
	NaCl (58,50)		
.010	1028	638	.379
.005	1049	651	380
.001	1075	664	.382
.0005	1084	670	.382
.0002	1094	676	.382
.0001	1098	679	.382
	HCl (36,49)		
.010	3706	2595	.300
.005	3731	2608	.301
.002	3753	2625	.301
.001	3757	2626	.301

Das Verhältnis $\frac{\mu_{18}-\mu_0}{\mu_{18}}$ scheint grösser zu werden, je mehr sich die Konzentration verringert, mit Ausnahme des Kaliumchlorids, wo es kleiner wird. Diese Eigentümlichkeit zeigen auch die Werte, die mit Hilfe von Déguisnes Angaben berechnet sind. Die Uebereinstimmung zwischen den Werten für die Leitungsfähigkeit bei 0° von Déguisne und dem obigen für die Lösungen von der Konzentration .01 ist sehr gut, nicht so bei den verdünnten Lösungen. Es war nicht möglich, übereinstimmende Resultate mit Lösungen von grösserer Verdünnung als die obigen zu erlangen. Das Verhältnis scheint jedoch einen konstanten Wert zu erreichen in diesen verdünnten Lösungen, und der Verfasser hat angenommen, dass der Wert dieses Verhältnisses für die Lösung mit der Konzentration .0001 für die Salze und .001 für die Säure für unbegrenzte Verdünnung gelten würde.

Tafel II giebt die Werte der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung bei 0°, wie sie aus Kohlrauschs Werten bei 18° mit Hilfe der obigen Verhältnisse erhalten sind. Die Leitungsfähigkeiten sind wie in Tafel I ausgedrückt.

Tafel II.

Elektrolyt	Spez. mol. Leitungsfähigkeit bei unbegr. Verd. für 18° C.	für 0° C.
KCl	[1]1312	833
NaCl	[1]1103	682
HCl	[2]3774	2638

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten bei 0° für einfache Lösungen.

Zu diesem Zweck musste man die spezifischen Leitungsfähigkeiten bei 0° für Reihen von einfachen Lösungen eines jeden Elektrolyten finden. Diese Werte für die Leitungsfähigkeit sind auch nötig, um die Kurven zu zeichnen, die das Verhältnis zwischen der Konzentration und der Leitungsfähigkeit zeigen. Die Kurven werden gebraucht bei der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in den Mischungen.

Tafel III enthält die beobachteten Werte und auch die damit berechneten Ionisationskoeffizienten. Die Konzentrationen sind in Gramm-Molekülen pro Liter bei 0° C. ausgedrückt und die Leitungsfähigkeit in Ausdrücken von Kohlrauschs neuer Einheit.

Tafel III.

Konzentration (n)	Spez. Leitungsfäh. bei 0°C. (k)	Ionisationskoeff. bei 0°C. (a)
	KCl	
.03	22.73	.910
.05	37.15	.892
.08	58.32	.875
.10	71.83	.862
.20	138.5	.832
.30	204.5	.849
.40	268.1	.804
	NaCl	
.03	18.34	.896
.05	29.92	.877
.08	46.93	.860
.10	58.03	.850
.20	111.2	.815
.30	161.0	.787
40	208.9	765
	HCl	
.03	76.43	.966
.05	126 1	.956
.08	198.9	.942
.10	246.1	.933
.20	480.3	910
.30	710.6	.898
.40	933.4	.884

Bestimmung der Werte von μ.

Die folgende Tafel IV enthält die Werte der Erniedrigung des Gefrierpunktes der einfachen Lösungen. Diese Werte, die das Mittel von drei Beobachtungen sind, sind bis auf vier Dezimalen gegeben. Sie enthält auch die Werte der Erniedrigung (M) die durch jedes Gramm-Molekül oder Gramm-Ion des Elektrolyten in der Lösung hervorgebracht wird, und die nach Gleichung (3) mit den in dieser und in Tafel III gegebenen Angaben berechnet sind. Die Konzentrationen sind wie in den vorhergehenden Tafeln ausgedrückt und die Erniedrigungen nach der Thermometerskala von Celsius.

Wenn man die Werte von Loomis für die Erniedrigung des Gefrierpunktes mit diesen Werten vergleicht, so zeigt sich, dass in vielen Fällen die Uebereinstimmung sehr gut ist. Die Kurve, die gebildet wird, wenn man die durch die obigen Werte gegebenen Punkte verbindet, liegt etwas über der, die man aus den Werten von Loomis erhält. Wie schon oben erwähnt ist, wächst die molekulare Erniedrigung an, je stärker die Lösungen werden.

Tafel IV.

Konzentration (n)	Erniedrigung des Gefrierpunkts (δ)	Molekulare Erniedrigung (μ)
	KCl	
.03	.1060	1.85
.05	.1752	1.85
.08	.2776	1.85
.10	.3458	1.86
.20	.6795	1.86
.30	1.0171	1.86
.40	1.3487	1.87
	NaCl	
.03	.1072	1.89
.05	.1768	1.88
.08	.2824	1.90
.10	.3515	1.90
.20	.6885	1.90
.30	1.0292	1.92
.40	1.3646	1.93
	HCl	
.03	.1078	1.83
.05	.1786	1.83
.08	.2835	1.83
.10	.3552	1.84
.20	.7138	1.87
.40	1.4553	1.93

Nach der Theorie von Van't Hoff sollte der Wert für die molekulare Erniedrigung 1.86 sein. Loomis fand experimentell, dass bei einer grossen Zahl von Nichtelektrolyten in wässriger Lösung die molekulare Erniedrigung 1.86 für die verdünnten Lösungen war. Bei den oben benutzten Elektrolyten, deren Ionisationskoeffizienten nach der Methode der Leitungsfähigkeit bestimmt sind, sind die Werte für die molekulare Erniedrigung um diesen Wert gruppiert. Die Divergenz von diesem Wert kann teilweise durch die Bemerkung des zweifelhaften Wertes für die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung für 0°, die bei den Berechnungen der Ionisationskoeffizienten angewendet sind, verschuldet werden.

Mischungen von Lösungen von zwei Elektrolyten.

Da gleiche Volumina einfacher Lösungen von zwei Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben, gemischt wurden und die Moleküle der angewendeten Elektrolyten sich in zwei Ionen zerlegen, reduziert sich Gleichung (2), da keine Volumenveränderung beim Mischen eintritt, auf

$$\Delta = \frac{1}{2}\left[M_1 n_1 (1 + a_1) + M_2 n_2 (1 + a_2)\right] \quad (4)$$

n_1 und n_2 sind die Konzentrationen der entsprechenden einfachen Lösungen. Für die Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischung durch diese Gleichung ist n bekannt, a erhalt man durch die Modifikation von Professor Mac Gregors Methode, die in meiner vorhergehenden Abhandlung beschrieben ist, M in der Weise, auf die oben verwiesen ist.

Resultate der Berechnungen.

Tafel V giebt die Angaben, die für die Berechnung der Erniedrigung des Getrierpunktes von Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid und von Natriumchlorid und Salzsäure nötig sind. Sie zeigt auch die Uebereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten. Die Konzentrationen, die molekularen Erniedrigungen der entsprechenden Lösungen und die Erniedrigungen des Gefrierpunktes der Mischungen sind wie in Tafel IV ausgedrückt.

Tafel V.

Konzentrationen, Lösungen bei 0°C.		Ionisationskoeffizienten in Mischung bei 0°		Molek. Erniedrigung in Mischung		Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischung		Differenz
K Cl (n_1)	Na Cl (n_2)	K Cl (a_1)	Na Cl (a_2)	K Cl (M_1)	Na Cl (M_2)	Beob. Wert	Berech. Wert	
.05	.03	.902	.886	1.85	1.89	.1406	.1415	+ .0009
.05	.06	.890	.878	1.85	1.89	.1942	.1937	− .0005
.05	.08	.883	.866	1.85	1.90	.2283	.2289	+ .0006
.05	.10	.878	.863	1.85	1.90	.2648	.2638	− .0010
.05	.20	.854	.834	1.86	1.90	.4361	.4345	− .0016
.05	.40	.829	.807	1.86	1.90	.7709	.7716	+ .0007
.30	.03	.840	.825	1.86	1.90	.5661	.5655	− .0006
.30	.06	.838	.820	1.86	1.90	.6164	.6167	+ .0003
.30	.08	.835	.818	1.86	1.90	.6519	.6501	− .0018
.30	.10	.833	.816	1.86	1.90	.6856	.6840	− .0016
.30	.20	.827	.798	1.86	1.91	.8546	.8531	− .0015
.30	.40	.813	.775	1.87	1.93	1.1924	1.1937	+ .0013
.05	.03	.883	.960	1.89	1.83	.1436	.1428	− .0008
.05	.05	.877	.958	1.89	1.83	.1786	.1783	− .0003
.05	.08	.866	.952	1.90	1.83	.2307	.2315	+ .0008
.05	.10	.860	.947	1.90	1.83	.2654	.2665	+ .0011
.05	.20	.836	.924	1.90	1.85	.4438	.4432	− .0006
.05	.40	.800	.908	1.91	1.88	.8057	.8034	− .0023
.30	.03	.825	.919	1.90	1.86	.5752	.5738	− .0014
.30	.05	.824	.919	1.90	1.86	.6103	.6090	− .0013
.30	.08	.820	.919	1.90	1.87	.6617	.6624	+ .0007
.30	.10	.815	.918	1.90	1.87	.6984	.6967	− .0017
.30	.20	.797	.907	1.91	1.89	.8748	.8755	+ .0007
.30	.40	.770	.894	1.93	1.93	1.2450	1.2436	− .0014

Es ist schwierig, die Fehlergrenze bei den obigen Beobachtungen abzuschätzen. Die beobachteten Werte sind in allen Fällen Mittel von wenigstens drei Beobachtungen.

Es liegen auch viele Fehlerquellen in den Berechnungen, sie lassen keine genaue Wertbestimmung annehmen. Nach roher Schätzung wird die Fehlergrenze bei Berechnung und Beobachtung ungefähr 0.0015° betragen.

Wenn diese Schätzung annähernd genau ist, dann zeigt die obige Tafel, dass die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten vollkommen ausreichend ist für Mischungen von Kaliumchlorid und Natriumchlorid einerseits und Natriumchlorid und Salzsäure andererseits.

Mischungen von Lösungen dreier Elektrolyten.

Da bei Mischungen von drei Elektrolyten gleiche Volumina einfacher Lösungen gemischt wurden und keine Volumveränderung eintrat, und da jedes Molekül dieser Elektrolyten in zwei Ionen zerfällt, bekommt Gleichung (2) folgende Form:

$$\Delta = {}^1/_3\,[M_1 n_1 (1 + a_1) + M_2 n_2 (1 + a_2) + M_3 n_3 (1 + a_3)] \qquad (5)$$

n sind die Konzentrationen der Lösungen, M erhält man wie oben, a wird nach der unten angegebenen Methode bestimmt.

Bestimmung der Ionisationskoeffizienten in Mischungen von drei Elektrolyten.

Professor Mac Gregor hat gezeigt, wie man Gleichungen finden kann, die genügen zur Auffindung der Ionisationskoeffizienten in einer Mischung von Elektrolyten, die ein Ion gemeinsam haben, und wie man sie durch einen graphischen Prozess lösen kann. Bei einer Mischung von zwei Elektrolyten habe ich, auch im vorliegenden Fall, Professor Mac Gregors Gleichungen so umgeformt, dass sie in den Werten für die örtlichen Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen ausgedrückt werden.

Bei Mischungen von drei Elektrolyten sind die umgeformten Gleichungen folgende:

$$k_1 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}} k_2 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 3}} k_3 \qquad (6)$$

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} + \frac{N_3}{C_3} = 1 \qquad (7)$$

$$\begin{aligned} k_1 &= f_1\,(C_1) \\ k_2 &= f_2\,(C_2) \\ k_3 &= f_3\,(C_3) \end{aligned} \qquad (8)$$

1, 2 und 3 bezeichnen die Elektrolyten, k die spezifischen Leitungsfähigkeiten der Elektrolyten in den Gegenden, die sie in der Mischung einnehmen (die Leitungsfähigkeiten haben denselben Wert wie in einfachen Lösungen von gleichen Konzentrationen), μ_∞ die spezifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung, n die Konzentrationen der Mischungen mit Bezug auf jeden einzelnen Elektrolyten, C die örtlichen Konzentrationen, die bei verdünnten Lösungen die Konzentrationen der isohydrischen Lösungen sind. Wir haben so sechs Gleichungen zur Bestimmung von drei k und drei C.

Diese Gleichungen können auf graphische Weise gelöst werden. Zuerst werden die spezifischen Leitungsfähigkeiten des Elektrolyten 2 (k_2) mit der Konstanten $\frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}}$ multipliziert und die des Elektrolyten 3 (k_3) mit $\frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 3}}$. Die Gleichungen (8) werden jetzt angewendet, um Kurven zu zeichnen, die als Abscissen die Werte der spezifischen Leitungsfähigkeiten und die entsprechenden Werte der Konzentration als Ordinaten haben. Man findet drei Punkte auf jeder Kurve, die eine gemeinsame Abseisse haben, entsprechend den Gleichungen (6) und Ordinaten (C_1, C_2, C_3), deren Werte, wenn man sie in Gleichung (7) einsetzt, diese Gleichung lösen. Nach dieser Methode haben wir k_1, C_1, C_2, C_3 gefunden, k_2, k_3 erhält man leicht aus den Gleichungen (6) a, die Ionisationskoeffizienten in den Mischungen werden dann nach der Gleichung $a = \frac{k}{\mu_\infty c}$ bestimmt.

Resultate der Berechnungen.

Die folgende Tafel VI enthält die Resultate der Berechnungen nach Gleichung (5), ferner die experimentellen Werte, die man aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes der Mischungen von Lösungen von Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure enthielt. In allen Kolumnen sind die Resultate wie in Tafel V ausgedrückt.

Die berechneten Werte in dieser Tafel haben einen grösseren möglichen Fehler als in Tafel V, da sie eine grössere Anzahl von experimentellen Daten verlangten. Bei den beobachteten Werten ist der mögliche Fehler derselbe wie vorher. Wenn man die vielen Fehler-Quellen bei beiden Werten in Betracht zieht, so ist die Uebereinstimmung zwischen ihnen vollkommen ausreichend.

Tafel VI.

Konzentrationen, Lösungen bei 0°			Ionis.-Koeff. i. d. Mischung bei 0°			Molek. Erniedrig. i. d. Mischung			Erniedr. d. Gefrierp. d. Mischung		Differenz
KCl (n_1)	NaCl (n_2)	HCl (n_3)	KCl (a_1)	NaCl (a_2)	HCl (a_3)	KCl (M_1)	NaCl (M_2)	HCl (M_3)	Beob. Wert	Berechn. Wert	
.05	.06	.05	.890	.874	.962	1.85	1.89	1.83	.1878	.1892	+ .0014
.05	.10	.08	.875	.860	.944	1.85	1.90	1.83	.2712	.2705	— .0007
.05	.20	.10	.853	.838	.931	1.86	1.90	1.85	.4070	.4094	+ .0024
.30	.08	.10	.840	.825	.919	1.86	1.90	1.86	.5515	.5537	+ .0022
.30	.10	.20	.833	.814	.913	1.86	1.90	1.87	.6952	.6943	— .0009
.30	.20	.30	.821	.790	.904	1.86	1.91	1.89	.9290	.9274	— .0016

Folgerungen.

Die obigen Resultate zeigen, dass es möglich ist, bei Mischungen von Lösungen aus Kaliumchlorid und Natriumchlorid, aus Natriumchlorid und Salzsäure und aus allen dreien die Erniedrigung des Gefrierpunktes innerhalb der Fehlergrenze, die durch Beobachtung und Berechnung bedingt wird, vorherzubestimmen. Dazu bedarf man der Ionisationskoeffizienten, die man auf die oben erwähnte Methode erhalten hat, und der Annahme, dass die molekulare Erniedrigung eines Elektrolyten in einer Mischung dieselbe ist, wie in einer einfachen von derselben Konzentration.

DIE ELEKTROCHEMIE AUF DEM VIERTEN INTERNATIONALEN KONGRESS FÜR ANGEWANDTE CHEMIE ZU PARIS. (Schluss.)

Dritter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vize-Präsident: Herr Gall.

Herr Moissan hat durch Anwendung der Wirkung des reinen Kohlenstoffes auf Calcium und auch durch diejenige des Acetylens auf Calcium-Ammonium sehr reines Calcium-Carbid erhalten, das sehr genau der Formel CaC_2 entspricht. Dieses Produkt ist unter Umständen eine farblose krystallisierte Substanz.

Herr Moissan giebt eine zweite Mitteilung über die Carbide von Neodym, von Praseodym und von Samarium, die er durch Reduktion der Oxyde mittels Kohle im elektrischen Ofen erhalten hat. Diese Carbide geben mit Wasser feste und flüssige Verbindungen und ein an Acetylengas reiches Gemisch, das ausserdem Aethylen, Methan und Wasserstoff enthält.

Bericht des Herrn Gall: Industrie des Calcium-Carbids in Frankreich. Nach einigen allgemeinen Betrachtungen über die Carbid-Industrie berichtet Herr Gall über die verschiedenen Teile seines Vortrages, der die Erzeugung des elektrischen Stromes, die Rohstoffe, die Elektroden, die angewendeten Oefen, die Kraft des Wassergefälles umfasst, und schliesst, indem er den Kongress aufmerksam macht, dass es von Interesse wäre, wenn man eine einzige Methode der Analyse des industriellen Carbids anwendete, und dass auch eine Analyse der von den verschiedenen Carbidsorten gelieferten Gase wichtig sei.

Bericht des Herrn Lacroix: Wasser- und Eisenbahntransport des Calcium-Carbids. Die Bedingungen des Carbid-Transportes in Frankreich und im Ausland sind nach einander von Herrn Lacroix geprüft worden, der folgendermassen schliesst: Die Tarife sind erdrückend hoch, wenn man sie mit dem Werte der transportierten Ware vergleicht, andererseits wäre es wünschenswert, dass ein einheitlicher Tarif auf allen französischen Eisenbahnen für diese Ware ein-

geführt würde, die bedeutend weniger Gefahr darbietet als die Petroleum-Fabrikation z. B., welche unvergleichbar gefährlicher ist. Ferner müsste man die Schiffahrtsgesellschaften ersuchen, die Frage wohl zu prüfen, damit die französische Industrie die ausländische Konkurrenz, welche schon schwer auf ihr liegt, siegreich bestehen kann.

Herr Gall hebt die Wichtigkeit dieser Fragen für die Lebensfähigkeit der Carbid-Industrie hervor und bittet die Mitglieder des Kongresses, sich den Ausführungen des Herrn Lacroix anzuschliessen.

Bericht des Herrn Sabatier, der das Resultat seiner interessanten Untersuchungen über die Einwirkung verschiedener Metalle auf das Acetylen und die Anreicherung des Acetylens mit Wasserstoff bei Gegenwart desselben auseinandersetzt.

Herr Jourchotte beschreibt einen Acetylen-Apparat seines Systems, bei welchem das Wasser an das Carbid herantritt, und der charakteristisch ist durch die Anordnung des Gaserzeugers mit Wasserkammern und mit Kuhlvorrichtung durch Wasserzirkulation; ferner sind automatische Vorkehrungen ohne mechanische Organe sowohl bei der Erzeugung des Acetylens als auch bei der Reinigung des Gases verwendet. Ausserdem fehlt jede Zirkulation des Gases in den äusseren Röhren, welche in den Apparat hineinführen,

Herr Nicola Tesla zeigt eine Reihe von Apparaten seiner Erfindung, um die Bildung des Ozons unter dem Einfluss des elektrischen Funkens und Ozons zu demonstrieren.

Herr Deroy beschreibt einen von ihm erfundenen Apparat, der aus zwei das Carbid enthaltenden Generatoren besteht. Das Carbid befindet sich in über einander liegenden Fächern, welche automatisch nach einander von dem aus einem Mariotte'schen Gefäss kommenden Wasser gespeist werden.

Die Wasserzufuhr wird durch Ausgleichung der zwischen dem Generator und dem Gasometer herrschenden Drucke reguliert.

Herr Ed. Fouché entwickelt das Verfahren dieser Gesellschaft. Das Acetylen wird unter einem Druck von 10 kg in Stahlgefassen aufgespeichert, welche mit porösen und mit Aceton imprägnierten Steinen versehen sind. Das Vorhandensein des Acetons einerseits und der porösen Masse andrerseits beseitigt ganz und gar jede Explosionsgefahr. Derartige Recipienten enthalten an Acetylengas das 100fache ihres Volumens und können 50 mal mehr Licht liefern als das alte transportable Gas unter demselben Druck. Bei dem gleichen Gewicht können sie 3 bis 20 mal mehr Licht als die Akkumulatoren geben.

Herr Fouché giebt verschiedene Details an über industrielle Anwendungen dieses Verfahrens und schliesst mit einigen Versuchen bei Beleuchtung mit freier Flamme und mit den Gasbrennern „Sirius“.

Herr Gall fragt an, welches das Verhältnis des durch das Acetylen mitgerissenen Acetons ist.

Herr Fouché antwortet, dass die Kosten dieses mitgerissenen Acetons 0,5 bis 0,6 Fr. pro Kubikmeter betragen.

Sitzung vom Donnerstag, 26. Juli.

Bericht des Herrn Minet: Die Elektrochemie im Jahre 1900.

Der augenblickliche Stand der elektrochemischen Industrien in Frankreich und im Auslande ist Besorgnis erregend.

Herr Peyrusson zeigt einen Elektrolyseur, der eine wohlgeregelte und gleichförmige Wirkung auf die Elektrolyse ausübt, wodurch die Bildung der Isomeren vermieden wird.

Herr Clerc: Bericht über die elektrischen Oefen und über die Produktion der Metalle und Legierungen im elektrischen Ofen. Man soll jedes zu komplizierte und zu viele feine Mechanismen enthaltende System verwerfen und vor allem den elektrischen Bogen als eine Wärmequelle betrachten.

Herr Clerc wünscht, dass die Elektrometallurgie der Carbid- und Aluminium-Industrie nachkommt.

Herr Clerc: Produktion der Metalle im elektrischen Ofen. Er hat seine Arbeiten ausgedehnt auf die Fabrikation des Eisen-Chroms und seine Reinigung und hat Eisen-Chrom mit hohem Kohlenstoffgehalt und reines Eisen-Chrom erhalten.

Herr Lebeau: Er zieht aus den Untersuchungen des Herrn Moissan die Folgerung, dass die Reduktion des Siliciums durch Kohle Carborundum und sogar reines Silicium ergeben kann.

Seine eigenen Versuche über die Behandlung des Smaragdes haben ihn zu einem bedeutenden industriellen Resultat geführt. Die Reduktion dieses natürlichen Silikates durch Kohle giebt fast reines geschmolzenes Silicium; das Produkt enthält bis 98 % des letzteren.

Herr Guntz fügt hinzu, dass das geschmolzene Silicium, das wahrscheinlich durch einen analogen Prozess dargestellt wird, augenblicklich in Deutschland im Handel ist.

Bericht des Herrn Palmaer: Ausbeutung der Triebkräfte in Schweden.

Schweden besitzt vier Carbidwerke, die mit etwa 1000 und 5000 P. S. arbeiten. Zwei Fabriken fabrizieren Chlorkalium. Eine erzeugt Pottasche und Chlor.

Herr Gall: Wird die Pottasche sehr konzentriert, erhalten und wird das Verfahreu auf Quecksilber angewandt?

Herr Palmaer: Eine schwache Konzentration ergiebt ein Produkt von 50%. Das Verfahren ist wohl dasselbe wie beim Quecksilber, aber mehr oder weniger modifiziert.

Herr C. Zenghelis hat über die Veränderungen des elektrischen Potentials während der chemischen Reaktionen berichtet. Mehrere dieser Reaktionen, deren Natur man durch die Analyse und Thermochemie nicht konstatieren konnte, hat man mittels des Elektrometers bestimmt.

Die Lösungen des Zink in Alkalihydroxyden, welche sich beim Erwärmen zersetzen, zersetzen sich auch in der Kälte. Er hat dies durch einen Versuch bestätigt, indem er sie im Kalten aufbewahrte. (15 Stunden für Lösungen 0,1 N und 12 Tage für Lösungen 0,5 N.)

Schliesslich ist es ihm mittels des Elektrometers gelungen, quantitativ die ein Salz zusammensetzenden Elemente zu bestimmen, indem er die elektromotorische Kraft bestimmte, die in dem Augenblick erzeugt wird, in welchem man einen Draht oder einen Streifen des in der Lösung befindlichen Metalls eintaucht.

Er hat diese Methode angewandt zur quantitativen Bestimmung des in einer Lösung enthaltenen Silbernitrates und zur quantitativen Bestimmung des im Urin enthaltenen Zuckers. Die erhaltene Annäherung war 1 pCt.

Herr Hubon teilt die Darstellung und die Eigenschaft des Acetylenrusses mit.

Herr Hollard: Principien der elektrolytischen Analyse und der Analyse des industriellen Kupfers. Man hat bei der elektrolytischen Analyse zu oft auf der Trennung der Metalle bestanden, die auf den Differenzen der Polarisationsspannungen ihrer Salze basiert. Dieses Princip ist falsch bei einer Analyse, wo die Polarisationsspannung von der Konzentration des Metalles abhängt und wo die Konzentration in jedem Augenblicke abnimmt in dem Masse, wie das Metall sich zersetzt. Man wird indessen dieses Princip da anwenden können, wo die Unterschiede der Polarisationsspannungen ziemlich gross sein werden, um sich nicht infolge der Verminderung der Konzentration des Bades gegenseitig aufzuheben; daher rührt eine erste Einteilung der Metalle in Gruppen. In jeder dieser Gruppen wird man versuchen, die Metalle zu trennen, indem man eins oder mehrere derselben zu „komplexen" Ionen macht; alsdann wird entweder der elektrische Niederschlag nicht stattfinden können, oder, wenn das komplexe Ion teilweise gelöst ist, der Niederschlag stattfinden, aber mit einer Polarisationsspannung, die in Bezug auf diejenige der andern Metalle gross genug sein kann, damit die Trennung ermöglicht wird.

Herr Hollard spricht hierauf von dem Einfluss der Intensität und der Dichtigkeit des Stromes auf die Analyse und zeigt ein neues System von Elektroden.

Die Methode der Analyse des industriellen Kupfers von Herrn Hollard ist eine Anwendung der vorherbeschriebenen Prinzipien.

Vierter Sitzungstag.

Präsident: Dr. Leblanc; Vize-Präsident: Gall:

Herr Marie zeigt eine Methode der elektrolytischen Gewichtsbestimmung der unlöslichen Bleiverbindungen, wie des Sulfates oder der Chromate. Diese Salze werden in Salpetersäure gelöst, der man salpetersaures Ammoniak zusetzt. Herr Marie schlägt vor, diese Methode zur Analyse der zahlreichen industriellen bleihaltigen Silikate anzuwenden. Es genügt, die Verbindungen mit Flusssäure und Schwefelsäure aufzulösen und das entstehende Sulfat nach der oben beschriebenen Methode zu behandeln.

Herr Leblanc schlägt vor, in der Elektrochemie einheitliche fundamentale Bezeichnungen einzuführen.

Herr Gall bemerkt, dass diese Frage zu verwickelt ist, um ohne vorhergehende Vorbereitung in einer Sitzung des Kongresses behandelt zu werden, und schlägt die Ernennung einer Kommission vor, welche auf dem nächsten Kongress über diesen Gegenstand Bericht erstattet. Dieser Vorschlag wird angenommen, und eine Kommission ernannt, welche folgende Mitglieder enthält: Die Herren Moissan, Blondin, Guntz, Hollard, Gall, Lippmann, Leblanc, Claassen, Etard, Palmaer, Brochet, Lebeau, Müller, Marie. Die Mitteilungen über diesen Gegenstand werden an diese Kommission gesandt.

Herr Verbno-Laszcynski erstattet einen Bericht bezüglich der Metalloxyde, welche in den Zink- und Alkali-

Elementen zur Depolarisation angewandt werden, und zeigt einen Akkumulator aus Zink, Alkali und Nickel.

Herr Commelie erinnert an die früheren Versuche, die er in Gemeinschaft mit Desmaeure mit dem Akkumulator Zink, Alkali, Kupfer gemacht hat, und der für das Unterseeboot »Gymnote« benutzt wurde.

Herr Paul Lacroix verliest eine Notiz bezüglich des Apparates »Heliogène«, System Capelle-Lacroix. Dieser Apparat gehört zur Kategorie der Tropfapparate, bei denen das Wasser in die das Carbid enthaltenden Generatoren tropfenweise hineinfällt. Sein Funktionieren ist gegründet auf den konstanten Ausgleich des Druckes zwischen einem Wassergasometer, der also veränderlichen Druck besitzt, und einem Siphon, der durch eine unbestimmte und vom Gasometer unabhängige Wassermenge gespeist wird. Der Apparat bewirkt also, nach dem Ausdruck des Autors, ein wirklich hydrostatisches Gleichgewicht, dessen Schwankungen der Gasometer regelt, und das um so empfindlicher ist, als die Wassersäule des Siphons im Vergleich zur Wassermasse des Gasometers von ausserordentlicher Beweglichkeit ist. Die Wasserverdrängung im Siphon ist genau doppelt so gross wie diejenige im Gasometer. Ausserdem sind diese Apparate, »Heliogène«, da sie keinerlei bewegliche Organe haben, vor jeder Beschädigung geschützt und bieten alle möglichen Garantieen der Sicherheit und des guten Funktionierens.

Herr Javal zeigt einen von ihm selbst erfundenen Acetylen-Apparat, der eine Vorrichtung besitzt, welche eine automatische Reinigung des Apparates gestattet. Bei diesem Apparat wird das Acetylen unter geringem Druck und niedriger Temperatur erzeugt. Er hat keine leicht verletzbaren Organe.

Herr Hubon bittet um Aufklärung der Bedingungen, welche die Abnehmer des Calcium-Carbids von den Fabriken zu fordern berechtigt sind. Er erinnert an von der deutschen Acetylen-Gesellschaft vorgeschlagene Bedingungen. Diese Bedingungen jedoch lassen nicht das Verhältnis der Verunreinigungen erkennen, welche stets im Acetylen vorkommen.

Herr Hubon schlägt die Ernennung einer Kommission vor, welche diese Fragen studieren soll. Nach einigen Bemerkungen der Herren Gall, Javal, Besnard u. a. wird die Fortsetzung der Diskussion über diesen Gegenstand bis zur nächsten Sitzung vertagt.

Herr Christomanos macht ein sehr merkwürdiges Experiment, welches die Wirkung des brennenden Magnesiums auf die Oberfläche des Marmors zeigt; es entsteht eine Reduktion mit einem tiefschwarzen und ziemlich dicken Niederschlag.

Herr Seidmann im Namen des Herrn Otto: Die von Herrn Otto erfundenen und hergestellten Ozonisationsapparate gestatten, — dank der Beweglichkeit einer Elektrode, welche successive und automatisch die Funken vernichtet, indem sie dieselben an der Bildung des Lichtbogens verhindert, — eine ausserordentliche Vermehrung des Ozons. Da sie gänzlich aus Metall (Eisen), mit Ausnahme der nichtleitenden aus Glas bestehenden Teile, hergestellt sind, ist ihre industrielle Anwendung unvergleichbar sicherer und weniger teuer als die bis jetzt angewendeten dielektrischen Ozonisationsapparate.

Herr Stock fässt die im Verein mit Herrn Moissan angestellten Versuche über die Bor-Silikate zusammen. Durch direkte Einwirkung des Bors auf Silikate wurden $Si\,Bo_3$ und $Si\,Bo_6$ erhalten.

Herr v. Montais: In der letzten Sitzung hat Herr Sable de Montais einen neuen, sehr einfachen Acetylen-Apparat beschrieben, bei welchem das Carbid ins Wasser fällt. Infolge eines Irrtums ist diese interessante Mitteilung in den Akten dieser Sitzung nicht erwähnt worden.

Fünfter Sitzungstag.

Präsident: Herr Moissan; Vice-Präsident: Herr Gall.

Herr Moissan berichtet das Resultat seiner jüngsten Untersuchungen über die Einwirkung des Fluors und der Fluorwasserstoffsaure auf das Glas; desgleichen über die Erzeugung des Ozons durch Einwirkung des Fluors auf Wasser. Herr Moissan führt Experimente vor; namentlich konnte den Mitgliedern des Congresses die Verflüssigung des Fluors gezeigt werden.

Herr Moissan bemerkt, dass die in der vorigen Sitzung zum Studium einheitlicher in die Elektrochemie einzuführender Bezeichnungen ernannte Kommission diese wichtige Frage dem Physik-Kongress vorlegen könnte. Dieser Vorschlag wird angenommen.

Auf den Vorschlag des Herrn Moissan wird die Ernennung der in der vorigen Sitzung genannten Kommission entschieden, welche die Bedingungen der Analyse und der Probe des Calcium-Carbids, die Analyse des Acetylen-Gases und die Verhältnisse

der zulässigen Verunreinigungen studieren soll. Diese Kommission besteht aus den Herren: Moissan, Gall, Lunge, Bullier, Lacroix, Hubon, Strauss, Lebeau.

Bericht des Herrn Defacqz: Analyse des industriellen Aluminiums.

Der Berichterstatter hat die Absicht zu untersuchen, welches die beste Methode für eine ähnliche Analyse ist, die so rigoros wie möglich zur Gewichtsbestimmung aller Elemente dienen soll. Unter den hauptsächlichsten Methoden, die während der fünf letzten Jahre veröffentlicht worden, sind die bekanntesten in chronologischer Reihenfolge:

1. Methode von Herrn Moissan 1895
2. " " " Gouthière 1896
3. " " " James Otis Handy 1896
4. " " " F. Jean 1897
5. " " " Balland 1897
6. " " " Baldy 1899.

Nach einem Ueberblick über jede dieser Methoden, verwirft der Berichterstatter diejenigen von Gouthière und Jean, die seiner Meinung nach den Fehler haben, dass sie die Gewichte nur aus der Differenz bestimmen; was die Methode von James Otis Handy betrifft, so scheint sie ihm, obwohl im ganzen recht gut, nicht die Gleichförmigkeit der Moissan'schen Methode zu haben, der er den Vorzug giebt.

Herr Fischer: Die Darstellung des Bleitetrasulfates und der vierwertigen Doppelsalze der Alkalimetalle und des Bleis ist auf Anregung des Herrn Elbs gelungen. Diese Verbindungen bilden sich bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure von der Dichtigkeit 1,7 mittels Blei-Elektroden. Die vierwertigen Bestandteile zersetzen augenblicklich bei Berührung mit Wasser und bilden Bleibioxyd. Er zeigt die Wichtigkeit dieser Thatsachen für die Theorie der Akkumulatoren.

Herren Meslans und Camille Poulenc: Ueber einen industriellen Apparat zur Darstellung des Fluors.

Die Herren Meslans und Poulenc haben versucht, die Entdeckung des Herrn Moissan in der Industrie zu verwerten und einen Apparat zur Darstellung des Fluors im Grossen herzustellen. Es ist ihnen gelungen, drei wichtige Fragen dieser Elektrolyse zu lösen:

1. Die Vermeidung der Verbindungsstellen der Kupferzelle, in welcher das Fluor sich bildet.

2. Konstitution eines elektrolytisch unwirksamen Diaphragmas, welches aber den Wasserstoff von dem Fluorwasserstoff trennen kann.

3. Beliebige Vermehrung der Elektroden-Oberflächen.

Herr Marcel Guichard: Vorbereitung des Molybdänschmelzprozesses im elektrischen Ofen mitttels des Schwefelmolybdäns. Das natürliche Molybdänit oder das Schwefelmolybdän wird im elektrischen Ofen leicht geschmolzen und enthält weder Schwefel noch Silicium. Diese Darstellung wird dann praktisch von Wichtigkeit sein, wenn das Molybdän verwendet werden wird.

Herr Defacqz: Ueber die Darstellung des geschmolzenen Wolframs durch Reduktion desselben mittels Kohle im elektrischen Ofen.

Das Wolfram, welches eine Doppelverbindung von Eisen und Mangan ist und kieselsauren Kalk als Beimengung enthält, ist mit 14 pCt. seines Eigengewichtes mit Petroleumkoks vermengt; man erhitzt dasselbe im elektrischen Ofen während 10—12 Minuten bei 1000 Ampère und 50 Volt und erhält eine vollkommen geschmolzene metallische Masse von Wolfram mit 2,5 pCt. Eisen und 5 pCt. ungefähr Kohlenstoff.

Das Silicium und der Kalk werden also zu Schlacke, das Mangan wird vollkommen verflüchtigt und das Eisen verschwindet fast vollkommen.

Herr Lebeau teilt im Namen des Herrn Moissan einiges über das phosphorsaure Calcium mit. Er besteht ganz besonders auf seiner Darstellung im elektrischen Ofen und seiner Zersetzung im Wasser.

Herr Lebeau teilt das Resultat seiner Arbeiten über die erd-alkalischen Arsenikverbindungen mit.

Herr Paul Macé zeigt einen von ihm erfundenen Acetylen-Apparat.

ÜBER URANSTRAHLEN.

Noch streiten sich die Fachgelehrten über das Wesen der Röntgen- und Kathodenstrahlen, und schon ist ihnen ein neues Problem entstanden, dessen Erklärung weit grössere Anforderungen an unsere spekulative Phantasie zu stellen scheint, als jene. Bei den Röntgenstrahlen etc. handelte es sich immer nur um die Umsetzung der einen Energie

in die andere, hier aber tritt eine Energie, scheinbar wenigstens, aus nichts hervor. Als Becquerel vor 4—5 Jahren seine ersten Versuche mit den fluorescierenden Körpern anstellte, welche er auf lichtdicht umhüllte photographische Platten legte, liess er sie noch vom Licht bestrahlen. Die Schwarzung der Platte konnte er somit der Umwandlung der auffallenden Lichtstrahlen durch die fluorescierenden Körper — besonders durch Uranpraparate — zuschreiben. Sobald er aber das Licht fortliess und gleichwohl eine Einwirkung des Uranpecherzes auf die Platte nachweisen konnte, stand er vor einem Rätsel. Das Geheimnisvolle dieser Erscheinung steigerte sich noch als man das Uranerz ein ganzes Jahr am Grunde eines der tiefsten Bergwerke jeder Lichteinwirkung entzog und gleichwohl dieselbe Veränderung der Platte konstatierte. Nach einem Vortrage des Herrn Professor Dr. Mendelsohn im photographischen Verein zu Posen wurde das Pulver eines Uranpecherzes — welches an 50 Jahren in der Schulsammlung der dortigen Oberrealschule lagerte — mittelst Leimlösung auf Karton befestigt und 24 Stunden, besser noch 48 Stunden, im Dunkeln auf eine lichtdicht umschlossene Platte gelegt. Zwischen Platte und Karton befanden sich verschiedene Körper — Münzen, Stahlfedern, Hornknöpfe etc. Nach der Entwickelung der Platte zeigte sich das Bild dieser Körper mit allen Durchbohrungen, genau wie bei einer Röntgenphotographie. Das Resultat blieb das gleiche, als der Vortragende das Uranerz mit Salpetersäure behandelte und das eingedampfte Nitrat auf Karton aufstrich. Das Nitrat wurde sodann wieder in Wasser gelöst, filtriert und das Ammonium-Uranat mit Ammoniak ausgefällt. Auch dieser Niederschlag zeigte dieselbe Wirkung, wohingegen käufliches Urannitrat wirkungslos blieb.

Käufliches Thornitrat und das Pulver gewisser Gluhstrümpfe zeigte nach dreitägiger Einwirkung — wie der Vortragende nachwies — eine gleiche Zersetzung der Platte, doch stand die Wirkung hinter der des Urans zurück. Herr und Madame Curie vermuten in dem Pecherz zwei neue Elemente, Polonium und Radium und geben an, dass ersteres das Erz um das 400fache, letzteres um das 900fache an Wirkung übertreffen. Das Radium soll übrigens zwei Strahlenarten α und β-Strahlen aussenden. Letztere machen die Luft derart für Elektrizität leitend, dass 1 mgr, in einem grossen Saale verdampft, jeden elektrischen Versuch unmöglich macht. Der Vortragende benutzte die starke Ausstrahlung, welche die Influenzmaschine im Dunkeln darbietet, um die Vernichtung der Lichterscheinung durch sein Uranpräparat zu demonstrieren. Merkwürdig bleibt es, dass nur Uran und Thor, also die beiden Elemente, welche die höchsten Atomgewichte aller Elemente besitzen, die Einwirkung auf die photographische Platte im Dunkeln besitzen. Man muss wohl annehmen, dass nur sie gewisse unsichtbare Aetherwellen aufnehmen und in veränderter Energieform wieder ausstrahlen. Schon jetzt arbeitet die Fabrik von de Haën in Hannover an der Darstellung des reinen Radiums ev. eines sehr radiumreichen Präparats. Nur durch derartige im grossen betriebene Versuche — es soll das Radium nur zu $\frac{1}{1000}$ % im Erz vorhanden sein — wird es möglich werden, dem Rätsel auf die Spur zu kommen, oder ähnliche Fortschritte in der Uranlichttheorie zu ermöglichen, wie wir sie bei den Röntgenstrahlen bereits aufzuweisen haben.

THEORIE DER ELEKTROLYSE UND DER KATHODENSTRAHLEN VOM STANDPUNKT DER WIRBELATOMTHEORIE.

Von *Max Frank.*

Eine mechanische Deutung eines monopolar-elektrischen Atoms ist nicht möglich. Denn jeder monopolar-elektrisierte Körper verliert mit der Zeit seine Ladung, und die mechanische Theorie des monopolar-elektrisierten Körpers, das Maxwell'sche Modell, sieht dieses voraus. Diese Maxwell'sche Hypothese aber ist die einzig mögliche mechanische Hypothese, welche allen Eigenschaften des monopolar-elektrischen Körpers gerecht wird, in Einklang steht mit allen übrigen Eigenschaften der Elektrizität und sich bei Verfolgung in ihre Konsequenzen, namentlich in Anwendung auf den sehr komplizierten Mechanismus der aktionelektrischen Entladung, bewährt hat. Es ist nun

absurd, anzunehmen, dass ein Ion mit der Zeit seine Ladung verlieren sollte, dass also die ganze Lösung des Elektrolyten mit der Zeit ärmer an positiven und negativen Elektrizitätsmengen werden sollte. Monopolarität der Ionen vorausgesetzt, falls man sie sehr lange sich selbst überlässt, und dass demnach für eine solche lange Zeit sich selbst überlassene Lösung nachher bei der Elektrolyse pro durchgeflossenen Coulomb mehr Stoff ausgeschieden würde, als bei einer frischen Lösung.

Die totale Erscheinung der Elektrolyse lässt sich in zwei streng gesonderte, besondere Erscheinungen auflösen:

1. in die Wanderung der Ionen,
2. in die Ausscheidung der Ionen.

Bis jetzt hat man namentlich die Wanderung studiert und diesbezügliche Gesetzmässigkeiten gefunden. Die Namen Grotthus, der die allgemeine Theorie dieser Erscheinung gab, Hittorf, welcher die relativen Wege der Ionen bestimmte, F. Kohlrausch, der das Gesetz der unabhängigen Wanderung entdeckte und die absoluten Wege, »die Ionenbeweglichkeiten« bestimmte, Clausius und Arrhenius, welche zeigten, dass die elektrolytischen Teilmoleküle, die Ionen, schon vor der Elektrolyse »frei« sind, und Nernst, welcher zeigte, dass bei der Diffusion die Ionenbeweglichkeiten massgebend sind, sind mit diesem Teil des Gegenstandes innig verknüpft. In Bezug auf die Diffusion ist nun zu bemerken, dass man vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie einen Unterschied zwischen »Ionenphänomen« und »Molekularphänomen« nicht machen kann, wie es überhaupt nach derselben in Bezug auf Wanderung der kleinsten Teile der Körper nach derselben einen solchen nicht geben kann. In Bezug auf »Ausscheidung« besteht selbstverständlich ein solcher, da ja gerade dadurch der Unterschied zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten gebildet wird.

Mit der gefundenen Gesetzmässigkeit bei der Ausscheidung ist nur der Name Faraday verknüpft, denn jene Studien, welche den Einfluss der Stromdichte auf die Formen der Ausscheidung zum Gegenstand hatten, haben numerische Beziehungen nicht zu Tage gefördert.

Bei der Elektrolyse wandert im allgemeinen der eine Bestandteil zur Anode, der andere zur Kathode (in speziellen Fällen, worauf schon Hittorf hingewiesen, ist jedoch einseitige Wanderungsrichtung beider Ionen vorhanden). Bringt man aber zwei entgegengesetzt geladene Platten, z. B. einen geladenen Kondensator in einen Schwarm von Wirbelatomen, so richten sich diese, und alle wandern infolge ihres »negativen Wanderungsvermögens« (siehe Beschreibung eines Perpetuum mobile zweiter Art[1]) von der negativen zur positiven Elektrode. Von der Thatsache der entgegengesetzten Wanderungsrichtung scheint sich die Wirbelatomtheorie auf den ersten Blick also keine Rechenschaft geben zu können.

Betrachten wir jedoch die Sache etwas näher. Die eben genannte Einstellung der Wirbelatome durch die Elektroden wollen wir die »elektrische Einstellung« nennen. An den Elektroden werden die beiden Sorten von Ionen offenbar nicht mit gleicher Leichtigkeit ausscheiden, z. B. Chlor und Wasserstoff an der Anode. Beide sind aber infolge der »elektrischen Einstellung« von der Kathode aus weg und gegen die Anode hingewandert. Es tritt dann zwischen beiden und der Anode eine Wechselwirkung ein, die wir ganz gut als »Kampf um die Ausscheidung« bezeichnen können. Bekanntlich trägt in diesem Falle das Chlor den Sieg davon. An der Kathode ist es umgekehrt, da scheidet der Wasserstoff mit grösserer Leichtigkeit aus. Durch diesen Prozess wird offenbar das eingeprägte Potential des Elektrolyten in der nächsten Nähe der Elektroden verändert. Es wird kleiner in der Nähe der Elektroden. Daher müssen von der Mitte des Elektrolyten aus nach beiden Elektroden zu beide Sorten von Ionen wandern. Wir wollen diese Wanderung als verursacht durch »osmotische Einstellung« bezeichneu. Ein Ion unterliegt daher zwei Einwirkungen, der elektrischen und der osmotischen Einstellung, beide zusammen bestimmen die Richtung seines Weges. Die Geschwindigkeit, welche es dabei annimmt, ist eine ihm inhärente Eigenschaft und hängt nur von dem Potentialgefälle ab. Aber das elektrische Feld der Elektroden wirkt nicht auf das Ion bewegend, da es ja bipolar elektrisch ist, sondern nur »richtend«, die Ionen wandern »durch Diffusion« und nicht etwa infolge elektrostatischer Anziehungs- und Abstossungskräfte. Solche können eben wegen der Bipolarität der Ionen keine Ortsveränderung dieser bewirken. Die Ionen sind also nicht geladen wie gewöhnliche monopolar-elektrisierte Körper, deren elektrischer Zustand verändert werden kann, ohne dass sich die geometrischen Verhältnisse derselben ändern, sondern mit der Elektrizitätsentziehung an

[1]) Elektrochem. Zeitschrift. Januar- und Februarheft 1898.

ihnen geht einher eine tiefgehende Veränderung ihres ganzen übrigen Zustandes. Das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion ist nicht so zu interpretieren, als ob die Ionen mit einer bestimmten Elektrizitätsmenge »geladen« wären, sondern dahin, dass man sagt, durch den an der Elektrode vor sich gehenden Prozess kann dem Ion eine bestimmte Elektrizitätsmenge »entzogen« werden. Diese Menge hängt ganz von der Art und Weise jenes Prozesses der Elektrizitätsentziehung ab. Nach der Wirbelatomtheorie besteht dieser darin, dass das Ion an der Elektrode festgehalten wird, und nachdem eine ganz bestimmte Aethermenge durch das festgehaltene Ion (Wirbelring) geströmt ist, dieses befähigt wird, auszuscheiden, indem sich durch jenen Prozess seine geometrischen und kinetischen Eigenschaften verändert haben.

Da sich das elektrochemische Aequivalent eines chemischen Elementes, z. B. von Cu, sprungweise ändert, wenn dieses statt in Cupro- in Cupriverbindungen auftritt, so hat das konstante elektrochemische Aequivalent wahrscheinlich seine Ursache in der zellenförmigen Konstitution des Aethers. Daraus folgte dann, dass auch das Wesen der chemischen Valenz in der zellenförmigen Konstitution des Aethers läge. Alle diese Dinge wären dem Verstande begreiflich, während die ältere Elektrizitätstheorie mit ihren einmal angenommenen elektrischen Teilchen zwar von Faradays Gesetz Rechenschaft gab, wenn für jede Valenz ein Atom Elektrizität angenommen wurde, aber diese ältere Theorie machte dem Verstande überhaupt nichts klar, denn sie war selbst eine unbegreifliche, mystische Hypothese. Es wäre sonderbar, wenn die Gleichheit der postulierten Ladung der allerverschiedensten chemischen Elemente in einer Beschaffenheit dieser so überaus untereinander verschiedenen Atome zu suchen wäre. Wahrscheinlicher, weil einfacher, ist, dass sie einer Eigenschaft ihrer Umgebung, dem Aether, zuzuschreiben ist. Die aus vielen anderen Gründen schon geforderte zellenförmige Konstitution des Aethers löst nun diese Schwierigkeit.

Die einzige Gesetzmässigkeit, die also bei der Ausscheidung gefunden wurde, ist die eines konstanten elektrochemischen Aequivalentes und gerade diese Thatsache führte dazu, anzunehmen, jede Valenz eines Ions sei mit einer ganz bestimmten elektrischen Ladung behaftet. Die Wirbelatomtheorie lässt nun eine Inkonstanz des elektrochemischen Aequivalentes als möglich erscheinen. Es wäre sonach das elektrochemische Aequivalent keine absolute Konstante, sondern eine Variable, die unter gewissen Versuchsbedingungen aber für alle chemischen Elemente pro Valenz konstante Werte besitzt. Es fragt sich dann, wo liegen die Giltigkeitsgrenzen des Faraday'schen Gesetzes?

1. Hängt das elektrochemische Aequivalent ab von der Intensität der Schwere am Orte der Elektrolyse?
2. von der Intensität und Richtung des magnetischen Feldes, in dem sich der Elektrolyt befindet?
3. von Strahlungseinflüssen, nämlich von der Intensität, Richtung und Wellenlänge der Strahlung, welche ein optisches Feld bilde, in dem sich der Elektrolyt befinden möge?
4. von der Stromdichte, wenn diese sehr extreme Werte besitzt?
5. von der chemischen Verbindung, in welcher sich das Atom befindet?
6. von dem Lösungsmittel?
7. von dem Potential eines elektrischen Feldes, in dem sich der Elektrolyt befindet, z. B. dem Innern einer elektrisierten Kugel?
8. von dem Druck, der auf dem Elektrolyten lastet?

In der Sprache der Wirbelatomtheorie können wir nur sagen, dass bei strenger Giltigkeit des Faraday'schen Gesetzes ein Ion immer nur dann ausscheidet, wenn ein bestimmtes Quantum Aether durch das in seiner Bewegung aufgehaltene Wirbelatom geflossen ist.

Der »Kampf um die Ausscheidung« ist es auch, welcher das Atom eines bestimmten chemischen Elementes, je nachdem es mit einem anderen chemischen Element eine Verbindung bildet, welche der Elektrolyse fähig ist, zu einem Anion oder Kation macht. An sich kommt dem Atom eine solche Eigenschaft nicht zu. Die Annahme, dass die Ionen monopolar seien, muss aber weiter voraussetzen, dass das Atom eines bestimmten chemischen Elementes für eine der beiden Elektrizitätssorten eine bestimmte Vorliebe habe und diese Elektrizitätssorte mit einer bestimmten Kraft anziehe, das Kaliumatom z. B. die + Elektrizität, es müsste also von Hause aus Kation sein. Die Erfahrung aber zeigt, dass dies falsch ist, wenigstens für viele chemische Elemente.

Im Vorausgehenden haben wir auseinandergesetzt, dass die Ionen nicht infolge der Wirksamkeit elektrostatischer Kräfte wandern, sondern infolge ihres »negativen Wanderungsvermögens«. Dieses aber ist eine Bewegung in den kleinsten Dimensionen,

eine molekulare Bewegung, also Wärme. Daher ist es mittels der Elektrolyse auch möglich, ein Perpetuum mobile zweiter Art zu konstruieren, da wir durch sie auf jene Bewegung regulierend einzuwirken vermögen.

Denkt man sich z. B. zwei parallele und vertikal übereinanderstehende Zinkplatten als Elektroden in $ZnSO_4$ als Elektrolyt verwendet, die obere als Kathode, so nimmt diese allmählich an Gewicht zu. Ist sie an einem Wagbalken aufgehängt und war sie vor Beginn der Elektrolyse ausblanciert, so sinkt sie nun. Wechselt man die Stromrichtung, so steigt sie. Die gegen die Kathode hinwandernden Zn-Ionen müssen die Schwere überwinden, also einen Teil ihrer molekularen Energie hierzu verwenden. Die Lösung muss daher, wenn sie ihre Temperatur behalten soll, aus der Umgebung Energie absorbieren. Der elektrochemische Elektrizitätszähler Edisons beruht auf diesem Prinzip; er ist also im p. m. 2. A. Je grösser das Aequivalentgewicht des betreffenden Kations ist, desto mehr Arbeit kann mit Hilfe desselben geleistet werden, bei Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt; mit Platinelektroden in einem Platinsalz also mehr, als mit Zn in $ZnSO_4$, bei Durchgang desselben Stroms durch beide. Da solche Elektroden unpolarisierbar sind, so wird alle elektrische Energie des durch den Elektrolyten gehenden galvanischen Stromes in Joule'sche Wärme verwandelt. Diese aber kann durch Verkleinerung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle beliebig klein gemacht werden, die zur Arbeitsleistung aus der Umgebung zuströmende Energie aber durch Vergrösserung der Stromstärke beliebig gross.

Allgemeine Theorie der Kathodenstrahlen.

Die Ladung, welche man den materiellen Teilchen zuschreiben muss, welche die Kathodenstrahlen bilden, ist eine andere und zwar kleinere als die, welche man demselben Stoff, als Ion in einem Elektrolyten vorkommend, zuschreiben muss. Der Wert ist aus der magnetischen Ablenkung bestimmt. Da zufolge der Wirbelatomtheorie der Kathodenstrahlen diese Ablenkung als eine Wirkung des magnetischen Feldes auf den durch die Achse des Atoms gehenden Strom aufzufassen ist, so hat dieses Resultat für uns keine Schwierigkeit. Die Intensität jenes Stromes ist eben für ein bestimmtes Atom eine andere in diesem Fall, als in dem, wo das Atom ein Ion bildet, innerhalb von Wasser als Lösungsmittel. Im vorliegenden Fall ist gewissermassen der reine Aether das Lösungsmittel. Da die Kathodenstrahlen nicht als ein kontinuierlicher Strom von Materie, sondern als ein diskontinuirlicher anzusehen sind, gewissermassen als ein Hagel von Wirbelatomen, so wird auf ein dünnes Metallblättchen, einem der Kathode gegenüberstehenden »Fenster«, auch kein kontinuierlicher Druck durch dieselben ausgeübt, sondern Stösse. Dadurch wird das dünne Blatt ebenso zu einer neuen Erregungsquelle gemacht, wie ungefähr ein dünner Spalt bei den Beugungserscheinungen durch einen Lichtstrahl. Die Stösse der Wirbelatome erzeugen gedämpfte Schwingungen in dem Metallblättchen. Diese Schwingungen erfolgen so rasch, dass die freien elektrischen Ladungen, welche sie abwechselnd hervorrufen, gar nicht abfliessen können durch eine an den Blättchen angebrachte Erdleitung. Da diese Schwingungen gedämpft sind gegen die primäre Kathode hin, so wirken sie wie ein Druck in der Fortpflanzungsrichtung der Kathodenstrahlen; also muss sich das Blättchen wie eine neue Kathode verhalten. Das Blättchen wird also eine Kathode von nicht andauernder, sondern sehr rasch pulsierender Ladung. So erklären sich alle Versuche von Lenard.

Die Strömung durch die Achse des Wirbelatoms geschieht durch einen Druckunterschied, der zwischen der Vorder- und Rückseite des Atoms besteht. Dieser Druckunterschied schreitet mit dem Atom fort. Wir können also das Atom als ein Druckzentrum auffassen und den Druck in ihm lokalisiert denken. Weiter ist ein Druck identisch mit elektrischem Potential. Dieses vermag eine elektrische Intensität hervorzurufen, das heisst in der Sprache des Maxwell'schen Modells eines elektrisierten Körpers ausgedrückt, der im flüssigen Teil des Aethers vorhandene Druck vermag auf den elastischen Teil des Aethers deformierend zu wirken. Eine Erhöhung des Druckes innerhalb eines Raumes verschiebt den elastischen Teil des Aethers nach aussen; dies ist identisch mit negativer Elektrisierung. Da nun ein Wirbelatom ein Druckzentrum ist, so erklärt sich damit die negativ elektrisierende Wirkung der strahlenden Materie.

Damit kommen wir aber auch auf eine ganz neue Erklärung der Ursache des Boyle'schen Gasdruckes. Er wäre sonach das Resultat der in den einzelnen Atomen lokalisierten Drucke. Damit steht in Ueber-

einstimmung, dass er mit der in einen Raum hineingepressten Zahl der Atome wächst. Mit einer solchen Vergrösserung des Druckes muss sich auch eine parallel gehende elektrische Ladung der Gefässwände bilden, und diese Ladung (Veränderung der ursprünglichen elektrischen Intensität) muss sich »ableiten« lassen, ohne dass sich der Druck (Potential) im Innern des Raumes ändert, da ja die Atome eben durch die Gefässwände zusammengehalten werden und in den Atomen der Druck lokalisiert ist. Diese Möglichkeit, dass das Potential bestehen bleibt bei Veränderung der Intensität (el. Ladung), beruht eben darauf, dass Potential und Intensität vollständig unabhängig von einander sind.

Auf diesen Satz, der sich in der Abhandlung Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisierung« als eine notwendige Konsequenz sowohl der Maxwell'schen Theorie, als auch des Phänomens der Kontaktelektrizität ergab, und auf den dort schon mehrfach rekurriert wurde, lässt sich eine scharfe Methode zur Bestimmung des mechanischen Kraftäquivalents für 1 Volt gründen.

Da für ideale Gase die Druckzunahme umgekehrt proportional dem Volum, also z. B. für eine Kugel umgekehrt proportional der dritten Potenz des Radius ist, so folgt, dass der im Atom lokalisierte Druck in seiner Wirkung auf die Gefässwände umgekehrt proportional der dritten Potenz der Entfernung abnimmt.

Die Verfolgung dieser Gedanken führt auf eine »elektrische Auffassung« der Vorgänge, die sich bei Kompression eines Gases abspielen. München, Juli 1900.

REFERATE.

Ueber Fortschritte im Löten von Akkumulatoren. — Dr. O. Schmidt, Zürich. (Centralblatt für Akkumulatoren und Elementenkunde. No. 12 1900).

Die Befestigung der Platten an die gemeinsame Leiste geschah früher mittels Klemmen. Diese hatte jedoch den grossen Uebelstand, dass die für die Klemmen verwendeten Metalle durch die Säure zu leicht oxydiert und nach kurzer Zeit in einen solchen Zustand versetzt wurden, dass ein Losen der Verschraubung ohne Beschädigung nur selten möglich war und die Klemmen selbst nach wenigen Benutzungen unbrauchbar wurden. Nachdem man auf die verschiedensten Arten vergeblich versucht hat, diesen und andern Uebelständen abzuhelfen, lötete man die Platten eines jeden Elements an die gemeinsame Leiste an. Diese Verlötung geschieht auf zweierlei Arten, einmal mittels des Lötkolbens und eines leichtflüssigen Lotes, oder mittels Blei und der Wasserstoffflamme. Beide Verfahren leiden aber an mancherlei Unzuträglichkeiten. Ersteres hat den Uebelstand, dass das in dem Schnelllot enthaltene Quecksilber durch die Hitze des Lötkolbens verdampft wird, und diese Quecksilberdämpfe die Gesundheit des Arbeiters gefährden. Ausserdem sichert diese Methode auch keine absolut vollkommene Verbindung der Lotstellen. Bessere Resultate ergiebt schon die Wasserstofflötung, die auch bei den meisten Fabriken in Gebrauch ist. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens besteht in der Explosionsgefahr. Abgesehen von Unvorsichtigkeit des Arbeiters kann durch Zufälligkeiten Luft in den Wasserstoffentwickler oder Wasserstoff in den Luftbehälter treten, wodurch das gefürchtete Knallgas entsteht und die Explosion des betreffenden Behälters erfolgen kann. Trotz der grössten Vorsichtsmassregeln sind eine Reihe von Unglücksfällen zu verzeichnen. Bei der Verwendung von Zink und Schwefelsäure muss man die grösste Sorgfalt auf die Verwendung von reinem Zink und arsenfreier Säure legen, da Beimengungen von Arsenwasserstoff, welche sich leicht im Gase finden, in höchstem Grade schädlich für die Arbeiter sind.

Um diese und andere Nachteile zu beseitigen, hat Verfasser ein neues Verfahren erfunden, das bei den meisten Fabriken von Tudor-Akkumulatoren eingeführt wurde und jetzt allgemein im Gebrauch ist. Er verwendet zur Lötarbeit nicht die Knallgasflamme, sondern eine Flamme aus durch elektrische Zersetzung gewonnenem Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Vorteile des neuen Verfahrens sind folgende. Zunächst ist die Temperatur einer Flamme, welche mit Wasserstoff und Sauerstoff gespeist wird, eine wesentlich höhere, als wenn Luft verwendet wird. Einem Volumen Wasserstoff müssen 2½ Volumen Luft zugeführt werden gegenüber ½ Volumen Sauerstoff. Die Folge hiervon ist, dass die Lötarbeit in der halben Zeit und mit dem halben Gasaufwand ausgeführt werden kann. Hilfsarbeiter kommen in Wegfall, da eine besondere Bedienung der Apparate nicht mehr erforderlich ist. Die Praxis hat ergeben, dass die Kosten des neuen Verfahrens nur halb so gross sind als die des alten, ungerechnet die Annehmlichkeiten, welche durch den Fortfall der umständlichen und unreinlichen Gasentwickler, ihres Transportes, der Explosions- und Vergiftungsgefahr entstehen.

Die Gase werden in besonderen Fabrikräumen in filterartigen Zersetzungsapparaten hergestellt, deren einzelne Kammern hintereinander geschaltet sind, so dass die Apparate direkt von

den Hauptleitungen aus gespeist werden. Eine eigenartige Konstruktion verhindert eine Ansammlung von Gasen in den Kammern und damit eine vorzeitige Vermischung der Gase. Diese sind ausserordentlich rein; der Wasserstoff hat 99% Gehalt, der Sauerstoff 97%.

Eine Explosionsgefahr ist ebenfalls so gut wie ausgeschlossen, da die Gase direkt in die Leitungen an den Lottischen geführt werden. Durch Anwendung von kleinen Gasometern werden geringe Druckunterschiede vollkommen ausgeglichen und die während der Arbeitspausen erzeugten Gase werden angesammelt. Die Apparate können ohne nennenswerte Aufsicht Tag und Nacht arbeiten.

Für die Erzeugungskosten ist massgebend, dass mit Aufwand von einem Kilowatt pro Tag 4 cbm Wasserstoff und 2 cbm Sauerstoff erzeugt werden.

Die Lotflammen verbrauchen im Durchschnitt pro Stunde 100 l Wasserstoff und 33 l Sauerstoff. Bei Zugrundelegung der in der Flamme vorhandenen Heizkraft stellt sich das Verhältnis des Herstellungspreises der Gase zur alten Erzeugungsart etwa so, wie durch Dynamomaschinen erzeugter Strom zu solchem, der durch Elemente mit Verbrauch von Zink und Schwefelsäure erhalten wird.

Da es bei auswärtigen Montagen nicht angängig ist, den Erzeugungsapparat nach dem Arbeitsplatz zu schaffen, so können die Gase in komprimiertem Zustande erhalten werden. Es kostet z. B. ein cbm Wasserstoff ca. 1—2 Mk. und ein cbm Sauerstoff 3—5 Mk.

In die Gasflaschen, die etwas grösser als die bekannten Kohlensäureflaschen sind, werden die Gase auf 120—150 Atmosphären komprimiert. Diese Flaschen sind mit denselben Reduzierventilen ausgestattet, welche eine vorzeitige Mischung absolut verhindern und damit die Explosionsgefahr ausschliessen. Als Mischhahn dient ein T-Rohrstück mit zwei Hähnen; die Lotspitze hat ca. 1 mm Bohrung.

Die Arbeiter machen von diesem neuen Verfahren ausserordentlich gern Gebrauch, da sie nicht mehr von den Verbrennungsprodukten belästigt werden, die Montage meistens in der halben Zeit vollenden können und von den störenden Unannehmlichkeiten der Gasentwickler befreit sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Stromsammler mit Magnesiumelektroden. — Firma Ingenieure Felix Lande, Edmund Levy in Berlin. — D. R. P. 109489.

Beide Elektroden des Sammlers sind aus Magnesium hergestellt, um das Gewicht des Sammlers zu verringern. Die wirksame Masse besteht aus Magnesiumsalzen, besonders Magnesiumoxychlorid. Als Elektrolyt wird verdünnte Schwefelsäure benutzt.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten. — John Garfield Hathaway in London. — D. R. P. 109490.

Behufs Herstellung der Elektrodenplatten wird die Elektrodenmasse in Formen eingebracht, die gleichzeitig den fertigen, aber noch nicht gehärteten Elektroden als Schutzhülle gegen Beschädigung dienen und in der Formierflüssigkeit zerstört oder nach dem Herausnehmen der formierten Platten aus dieser entfernt werden.

Thermoelektromotor. — Carl Mayer in München. — D. R. P. 109570.

Ein oder mehrere ringförmige Thermoelemente werden zwischen durch Thermoelemente oder sonstwie entsprechend erregten Feldmagneten derart angebracht, dass bei der Erhitzung der einen Lötstelle des Ringelementes dieses infolge des dadurch erzeugten Stromes relativ zu den Feldmagneten bewegt wird und gleichzeitig die Kühlvorrichtung für die andere Lötstelle in Thätigkeit setzt.

Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und mit Ozon. — Gustav Schollmeyer in Dessau. — D. R. P. 109589.

Man unterwirft den Zuckersaft der Elektrodialyse mit löslichen Elektroden, z. B. aus Eisen oder Zink, und leitet dabei Ozon ein. Das sich hierbei an den Eisen-Elektroden bildende Eisenhydroxyd soll als Sauerstoffüberträger wirken und dadurch reinigend und bleichend wirken.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf elektrolytischem Wege. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 109700.

Es wird ein Bad benutzt, welches durch Mischung einer Lösung von neutralem Ammoniamtartrat, in welcher ein Salz des niederzuschlagenden Metalles gelöst ist, mit einer Lösung von Magnesiumsulfat und Natriumpyrophosphat so bereitet ist, dass das Ammoniak keine fällende Wirkung auf das Magnesium ausübt.

Die Tartratlösung wird hergestellt durch Sättigen einer Lösung von Weinsäure mit Ammoniak. In dieser Lösung löst man das Salz von Blei, Zinn, Zink, Kupfer oder Nickel, wozu man am zweckmässigsten deren Sulfate benutzt. Die zweite Lösung wird derart bereitet, dass man eine Lösung von Magnesiumsulfat mit einem solchen Ueberschuss von Natriumpyrophosphat versetzt, dass der anfänglich ausfallende weisse Niederschlag völlig wieder in Lösung geht. (Die so erhaltene Lösung fällt im Gegensatz zu einer reinen Pyrophosphatlösung Silbersalze nicht.)

Die beiden Lösungen werden zusammengegossen und das Lösungsgemisch mit einer genügenden Menge von kohlensaurem Ammon versetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd. — Ernest Auguste George Street in Paris. — D. R. P. 109824.

Das Verfahren, Chromoxyd elektrolytisch aus Alkalichromaten darzustellen, ist durch die Anwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial gekennzeichnet. Hierdurch wird eine erhebliche Erhöhung der Ausbeute gegenüber der bisherigen elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd vermittelst Platinkathoden erreicht.

Während des Vorganges bildet sich Natriumamalgam, welches die Chromsäure energisch zu Chromoxyd reduziert.

Verwendung von substanziell verschiedenen Elektroden bei elektrolytischen Prozessen. — Otto Strecker und Hans Strecker in Köln a. Rh. — D. R. P. 109971.

Bei elektrolytischen Prozessen, bei denen das Kathodenmetall für das beabsichtigte Produkt ohne Bedeutung ist, die als Elektrolyt dienende Alkalilösung während der Elektrolyse konstant bleibt, die Anode zwar gelöst wird, aber deren Bestandteile nicht zur Kathode wandern, sondern unterwegs als Oxyde oder unlösliche Salze ausgefüllt werden, die Kathode daher in ihrer ursprünglichen Beschaffenheit bestehen bleibt, verwendet man substanziell verschiedene Elektroden zu dem Zwecke, die für die Elektrolyse erforderliche Spannung durch zweckentsprechende Wahl der verschiedenen Metalle herabzudrücken.

Schutzhülle für ausserhalb des Batteriegefässes regenerierte und mit dem Elektrolyten getränkte Elektroden. — Hermann Schluss in Berlin. — D. R. P. 110030.

Die Schutzhülle soll die ausserhalb des Batteriegefässes geladenen und mit dem Elektrolyten getränkten Elektroden vor der Feuchtigkeit der Luft und anderen schädlichen Einwirkungen schützen. Sie wird dadurch hergestellt, dass auf die geladene und noch feuchte Elektrode fein gepulvertes Wasserglas in einer so dicken Schicht aufgetragen wird, dass die von dem Elektrolyten herrührende Feuchtigkeit nicht mehr durch dieselbe hindurchdringt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1901. Mit einer Beilage. V. Jahrgang. Berlin 1901. M. Krayn's Verlag. Preis M. 5.—.

Die nunmehr vollendete fünfte Auflage des Kalenders ist gegen die früheren Auflagen abermals erweitert worden. Insbesondere wurden sämtliche Tabellen genau revidiert und durch Beigabe weiteren und neuen Tabellenmaterials wurde den Fortschritten der Wissenschaft und Technik in weitestem Umfange Rechnung getragen. Viele Kapitel erfuhren eine weitere Ausgestaltung, so in erster Linie das über „Technische Elektrolyse". Auch die ausgiebige gesetzgeberische Thätigkeit des Jahres 1900 fand ausgiebige Berücksichtigung. So wurde der Kalender in allen seinen Teilen auf den aktuellsten Stand gebracht, und wenn diese Auflage sich ebenso reichen und allseitigen Beifalls erfreut, wie ihre Vorgängerinnen, so wird dies der schönste Erfolg für die aufgewendete Mühe und Sorgfalt sein.

Minet, Adolphe, directeur du journal „L'Electrochimie". Traité théoretique et pratique d'Electrochimie. Un volume grand, in 8° avec 207 figures. Paris 1900. Ch. Béranger, Editeur. Prix 18 Fr.

Das vorliegende gut ausgestattete Werk darf mit Recht als eine Encyklopädie der Elektrochemie bezeichnet werden. Es enthält in grösster Ausführlichkeit und so sorgfältiger Darstellung eine Sammlung alles dessen, was mit dem Gebiete der Elektrochemie in Zusammenhang steht. Dabei hat sich der Verfasser aber nicht etwa hlus darauf beschränkt, eine Sammlung der Thatsachen aus der Litteratur zu geben, er hat vielmehr seine eigenen reichen Erfahrungen in ausgedehntestem Masse verwendet und so das Werk zu einem solchen gestaltet, in dem Theorie und Praxis Hand in Hand gehen. Der erste Teil des Buches behandelt in elf Kapiteln in ausführlicher Darstellung die Theorieen der Elektrolyse, wobei auch auf die mechanischen und elektrischen Einheiten, auf die zur Bestimmung derselben verwendeten Apparate u. s. w. eingegangen ist. Das Verhältnis der Theorie der Elektrolyse zu den chemischen und physikalischen Theorieen findet ausführliche Beleuchtung. Der zweite Teil des Werkes beschäftigt sich mit der elektrolytischen Behandlung der chemischen Verbindungen, mit der Elektrolyse des Wassers, der Basen und Säuren, der Salze und der organischen Verbindungen, während der dritte von den chemischen Wirkungen des elektrischen Funkens und der elektrischen Einflüsse überhaupt handelt. Der Fachmann wird in dem Werke auf jede Frage eine eingehende und den neuesten Fortschritten der Wissenschaft entsprechende Antwort finden; wegen der gewandten Art und Weise, in der der Stoff seine Darstellung gefunden hat, eignet sich dasselbe aber auch in hervorragender Weise zum Studium, und wir dürfen in demselben eine aufs freudigste zu begrüssende Neuerscheinung der elektrochemischen Litteratur erblicken, welche eine bestehende Lücke ausfüllt und auf die wir nicht verfehlen wollen, unsere Leser empfehlend aufmerksam zu machen.

Grawinkel, C. und Strecker, K., Hilfsbuch für die Elektrotechnik. Unter Mitwirkung von Borchers, Eulenburg, Fink, Pirani, Seyffert, Stuckmeler und H. Strecker bearbeitet und herausgegeben von Dr. K. Strecker, Kaiserl. Ober-Telegrapheningenieur, Professor und Dozent an der Technischen Hochschule, Berlin. Sechste, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 330 Figuren im Text. Berlin 1900, Verlag von Julius Springer. In Leinwand gebunden, Preis M. 12.—.

Der neuen Auflage von Grawinkel u. Streckers Hilfsbuch für die Elektrotechnik noch besondere empfehlende Worte mit auf den Weg zu geben, ist wohl nicht nötig. Die Mitarbeiter haben zwar zum Teil gewechselt, aber die Anordnung des Werkes ist die altbewährte geblieben, und so ist nicht zu zweifeln, dass sich auch die neue Auflage ebenso viele Freunde erwerben wird, als die vorhergegangenen. Was unser engeres Fachgebiet, die Elektrochemie, anbetrifft, so ist ihr ein besonderer Abschnitt, der achte, geweiht. Wenn in demselben auch ein Kapitel, das mit der Elektrochemie nichts zu thun hat, nämlich die Anwendung des Magnetismus in der Metallurgie, Platz gefunden hat, so sind doch die übrigen Kapitel so bearbeitet, dass sie in kurzer und prägnanter Form alles Wissenswerte des Gebietes enthalten. Der Abschnitt Elektrochemie selbst hat durch die Neubearbeitung des Kapitels über Galvanoplastik und Galvanostegie und über industrielle Anwendungen der Elektrolyse eine wesentliche Verbesserung erfahren. Auch der dritte Abschnitt: „Galvanische Elemente und Akkumulatoren" sei der ganz besondern Beachtung unserer Leser empfohlen, die auch in allen übrigen Abschnitten des Werkes rasch und in genügender Ausführlichkeit Belehrung über alle Fragen der Elektrotechnik finden werden.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 9. 1. Dezember 1900.

SPANNUNGSREGULIERUNG BEI AUTOMOBILBATTERIEN.

Von Ingenieur *P. Weber.*

Während bei der Verwendung stationärer Batterien im allgemeinen stets eine Regulierung der durch die fortschreitende Entladung veränderten Spannung vorgesehen wird, die dem jeweiligen Zweck, welchem die Batterien dienen, entsprechend z. B. bei Lichtbatterien eine sorgfältigere ist, als bei Pufferbatterien, wird bei den meisten Verwendungsarten transportabler Akkumulatoren von einem Ausgleich der Spannung abgesehen, so auch bei den Batterien für Akkumobilen.

Die Grenzen zwischen der Spannung bei Beginn und der bei Beendigung der Entladung sind nicht stets dieselben, sondern verschieden und in erster Linie vom Fabrikat, in zweiter Linie von dem Verhältnis der Entladestromstärke zur Kapazität abhängig. Einige Akkumulatorenfabriken lassen bei schneller Entladung eine niedrigere Endspannung zu, als bei langsamer Entladung, aber im allgemeinen ist die Endspannung, bis zu welcher die Entladung stattfinden darf, mit 1,8 Volt pro Zelle angegeben. Es giebt auch Fabriken, welche 1,75 und auch 1,7 Volt festgesetzt haben.

Ebenso verschieden wie die Endspannung ist die durchschnittliche Anfangsspannung. Hierfür ist im allgemeinen die durchschnittliche Säuredichte und die Art der Elektroden, ob Masseplatte oder Plantéplatte, massgebend.

Die Mindestdifferenz zwischen den Spannungsgrenzen einer Automobilbatterie wird sein $42 \times 2 = 84$ bis $42 \times 1{,}8 = 75{,}6$ Volt, also 8,4 Volt oder 10 % der Anfangsspannung; sie kann auch werden $42 \times 2{,}1 = 88{,}2$ bis $42 \times 1{,}7 = 71{,}4$ Volt also 16,8 Volt = rund 19 % der Anfangsspannung.

Die Verminderung der Geschwindigkeit eines Akkumobils in Folge des Spannungsabfalls im Verlaufe der Entladung kann daher so bedeutend werden, dass eine Regulierung der Spannung, bezw. die Möglichkeit einer Veränderung derselben, wenn auch nur in kleinen Grenzen wünschenswert erscheint, besonders im Hinblick auf Steigungen, die etwa noch gegen Ende der Entladung zu nehmen sind.

Der von den meisten Elektromobilfahrern gewiss schon unangenehm empfundene Umstand, dass es einerseits absolut unmöglich ist, die von der letzten Kontrollerstellung bestimmte Maximalgeschwindigkeit zu überschreiten und andererseits kleine Variationen der einer Kontrollerstellung entsprechenden Geschwindigkeit vorzunehmen, würde durch die Möglichkeit einer Spannungsregulierung ebenfalls abgeholfen werden.

Die praktische Ausführung der Regulierung kann bewirkt werden entweder durch einen regulierbaren Widerstand, welcher in die Leitung zwischen Motor und Kontroller eingeschaltet wird, oder es werden einige Zellen der Batterie abschaltbar gemacht.

Die Spannung von 80 Volt als normale festgesetzt, würde im ersten Fall die Batterie vorteilhaft zu 44 Zellen gewählt, deren Endspannung dann $44 \times 1,8 = 79,2$ Volt beträgt. Der Regulierwiderstand müsste, da ihn der gesamte Strom passiert, ziemlich stark dimensioniert sein. Beim Laden kann er ebenfalls als Vorschaltwiderstand verwendet werden, womit der Vorteil verknüpft ist, dass die Ladung direkt von 110 Volt-Anlagen aus erfolgen kann, auch wenn dieselben nicht besonders behufs Ladung mit Widerständen ausgerüstet sind.

Im zweiten Fall könnte die eigentliche Batterie aus 40 Zellen bestehen, welcher 4 weitere Elemente zugefügt sind, die einzeln ab- bezw. zuschaltbar sind. Da diese Zellen erst eine nach der andern zugeschaltet werden, wenn die Spannung der Hauptbatterie unter 80 Volt gesunken ist, so könnten sie, um eine Gewichts- und Preisersparnis zu erzielen kleiner gewählt werden als die anderen Zellen. Bei ihrer Grössenbestimmung ist nur zu berücksichtigen, dass sie mit derselben Stromstärke beansprucht werden, wie die eigentliche Batterie. Bei der Ladung müssten sie entsprechend früher abgeschaltet werden.

Bei Vergleichung beider Reguliermethoden ist folgendes zu beachten: Die Anwendung eines Regulierwiderstandes (der hier ja nur wenige Kontakte nötig hat) ist relativ einfach, es ist jedoch mit derselben ein nicht unwesentlicher Energieverlust verbunden. Dieser ist bei der Benutzung von Nachschaltzellen vermieden, diese kompliziert aber die Batterie selbst und den Anschluss der Batterie im Wagen.

Wenn auch der einfache Automobilfahrer die Spannungsregulierung für überflüssig hält und die dadurch verursachte Vermehrung der zu bedienenden Apparate befürchtet, so dürfte vom fachmännischen Standpunkt aus die Konstanthaltung der Spannung doch als empfehlenswert und zum mindesten als ein Fortschritt in der theoretischen Ausbildung der Akkumobil-Technik bezeichnet werden können.

APPARAT ZUR INDUSTRIELLEN FABRIKATION DES FLUORS.

Das Fluor ist zum ersten Male im Jahre 1886 durch Moissan hergestellt worden, indem er eine Lösung von Fluorkalium in Fluorwasserstoffsäure elektrolysierte. Der Apparat besteht aus einer U-förmig gebogenen Platinröhre, in welcher sich 2 Iridium-Platin-Elektroden befinden, die in dem Rohre durch Flussspatstöpsel festgehalten werden und zugleich als Isolatoren dienen. Das Rohr steckte in einer Lösung von Methylchlorid, das durch einen trockenen Luftstrom auf — 50° abgekühlt wurde. An der inneren Wandung des Platinrohres setzte sich ein leichter Niederschlag des Fluorhydrats des Fluorkaliums ab, der nicht nur den Platinapparat vor Zerstörung schützt, sondern auch verhindert, dass derselbe als bipolare Elektrode zur Wirkung kommt. Jüngst hat Herr Moissan das Platinrohr durch ein Kupferrohr ersetzt, das sich im Innern mit einer Schicht von Fluorkupfer bedeckt. Das Fluor ist noch nicht in grösserem Massstabe zur Anwendung gekommen, doch ist es wahrscheinlich, dass man dies noch erreichen wird.

Der Apparat besitzt ausser seinem hohen Preise den Uebelstand, dass er selbst bei der Darstellung des Metalloides grosse Kosten erfordert; denn infolge des grossen Widerstandes des Apparates wird eine bedeutende Menge elektrischer Energie vergebraucht, und da der grösste Teil dieser elektrischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt wird, so ist es schwierig, einen solchen Apparat auf niedriger Temperatur zu erhalten.

Zwei ehemalige Schüler des Herrn Moissan, C. Poulenc und M. Meslans, haben versucht, das Fluor für industrielle Zwecke darzustellen. Um einen wirklich praktischen Apparat zu erhalten, war es ihnen hauptsächlich darum zu thun, folgende 3 Hauptpunkte zu lösen:

1. Unterdrückung der Flussspatisolatoren, sowie jeder anderen Verbindung in der Anodenzelle, in der sich das Fluor bildet;

2. Zusammensetzung eines Diaphragmas, das in elektrolytischer Beziehung unwirksam ist und die Anoden- und Kathoden-Zelle von einander trennt, das ferner möglichst wenig

Widerstand leistet und eine vollständige Trennung der beiden Gase, Fluor und Wasserstoff, ermöglicht.

3. Vergrösserung der nutzlichen Oberfläche der Elektroden und Verminderung des elektrolytischen Ueberzuges, der sich an

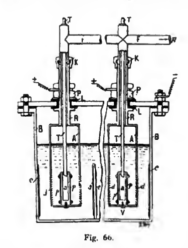


Fig. 66.

ihnen absetzt und der den Widerstand des Apparates vermindert, woraus eine Vermehrung der Leistungsfähigkeit und eine Verminderung der Erwärmung des Bades resultiert.

Diese Bedingungen sind dadurch erfüllt worden, dass als Diaphragma ein Kupfergefäss verwandt wurde, das mit V-förmigen Oeffnungen versehen ist. Diese gestatten die freie Berührung der Anoden- und Kathoden-Flüssigkeiten, genügen aber für den Durchgang der Gase. Als Diaphragma dient ein

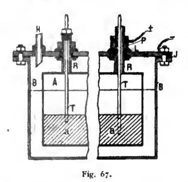


Fig. 67.

Goldschlägerblättchen. Ein Kupferrohr, das zum Abfluss des Fluors dient, wird an den oberen Teil des Gefässes angelötet. Dieses enthält die Anoden und wird in ein zweites Kupfergefäss, das als Kathode dient, derart hineingestellt, dass die Oeffnungen über der in dem zweiten Gefäss befindlichen Flüssigkeit liegen.

Sobald der Strom geschlossen ist, wirkt das ganze Anodengefäss als Anode, und das sich entwickelnde Fluor greift das Kupfer an und bedeckt es mit einem dünnen isolierenden Ueberzug von Kupferfluorür, so dass die Platin-Anoden sehr kräftig zu wirken beginnen.

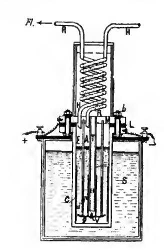


Fig. 68.

Der ganze kupferne Teil des Apparates, der mit dem positiven Pole der Stromquelle in Verbindung steht, verhält sich nun wie eine unwirksame Masse, und darin liegt die originelle und interessante Idee der Herren Poulenc und Meslans.

Zwei verschiedene Apparate sind konstruiert worden und auf der Ausstellung in Paris in der Klasse 24 ausgestellt worden; einer für industrielle und einer für Laboratoriumszwecke.

Apparat für Industriezwecke. Die Figuren 66 und 67 stellen die Schnitte durch den Apparat dar.

B ist ein kupferner, rechtwinkliger Bottich, der den Elektrolyten enthält [Lösung von Fluor-Kalium in Flusssäure]. Ein Deckel, gleichfalls aus Kupfer, ist auf diesem Gefäss

mittels Bolzen befestigt. Eine Kautschukverbindung stellt die Dichtigkeit her.

Das Ganze wird mit dem positiven Pole der elektrischen Stromquelle verbunden. Kupferplatten e stehen in Verbindung mit der Gefässwand und wirken zwischen den verschiedenen Anodenzellen als Kathoden. Dieses Gefäss wird von aussen abgekühlt.

A ist ein rechteckiges kupfernes Gefäss, das unten geschlossen ist und oben die Rohransätze R trägt, welche zur Befestigung und zum Abfluss des Fluors dienen. Die Rohransätze sind von dem Deckel durch die Kautschuckeinlagen L isoliert, welche zugleich wasserdicht schliessen.

Die Anoden a a bestehen aus flachen Kupfergefässen, auf welchen Platinplatten befestigt sind und in derem Innern ein Kühlmittel zirkuliert, das durch die durch die Ansätze R R hindurchgehenden Rohre T T eingeführt wird.

Das Fluor, welches sich in den verschiedenen Anodenzellen entwickelt, wird durch ein gemeisames Rohr F in einen höher liegenden Kühler geleitet, wo es sich des mitgerissenen Fluorwasserstoffgases entledigt, das in den Apparat zurückfällt.

Desgleichen giebt der Wasserstoff, der sich in den Kathodenzellen entwickelt, durch Abkühlung die mitgeführten Säuredämpfe ab.

Die Wände der Gefässe A A sind im unteren den Anoden gegenüber liegenden Teile durchbrochen; dünne Kupferbleche d d, welche bei V umgebogen und übereinander befestigt sind, rahmen das Diaphragma ein.

Diaphragma und Anode werden nun beide mit dem positiven Pole verbunden; der ganze kupferne Teil des Apparates bedeckt sich alsdann sofort mit Kupferfluorür.

Durch diese Anordnung wird folgendes erreicht:

1. Da das Fluor bis zu seinem Austritt aus dem Apparat nur mit Metallwänden in Berührung steht, sind keine Stöpsel aus Flussspat erforderlich; der Kautschuk genügt für das mit Flusssäure behaftete Wasserstoffgas.

2. Die Ausdehnung der Elektroden ist unbeschränkt, und ihre Annäherung kann bis auf einige Centimeter beschränkt werden.

3. Der geringe Widerstand des elektrolytischen Ueberzuges erlaubt eine sehr gute Ausnutzung der Stromenergie.

4. Die Abkühlung der Anode vermindert die zerstörenden Wirkungen sehr wesentlich; auch braucht die Masse des Elektrolyten weniger stark abgekühlt werden, was auf die Elektrolyse einen guten Einfluss ausübt.

Die Gewinnung der Flusssäure kann zur industriellen Erzeugung des Fluors dienen. Es kann erhalten werden durch die Destillation des Fluorhydrats des Fluorkaliums, das in einer kupfernen Retorte geschmolzen wird.

Apparat für Laboratorien. Figur 68 stellt einen Vertikalschnitt durch einen solchen dar. Er basiert auf demselben Prinzip wie der vorhergehende; er fasst jedoch nur 150 cm³ Flussigkeit.

G ist ein cylindrisches kupfernes Gefäss, das den Elektrolyten enthält und dessen Wände als Kathode dienen.

M ist ein kupferner Deckel, der von dem Gefäss E durch die Kautschukscheibe L, die zugleich als Verbindung dient, isoliert wird. Dieser Deckel ist durch die isolierten Bolzen b befestigt.

Auf diesem Deckel sind angelötet:

1. Das Rohr A, das unten bei d durchbrochen ist.

2. Das Rohr T, welches in das die Kühlflüssigkeit enthaltende Gefäss mündet. Das unten geschlossene Rohr T trägt eine Platinhülse p und die durch die kupferne Schraube V befestigte Kupferplatte g.

3. Zwei Schlangenrohre, von denen das eine R zur Abscheidung des Fluors und das andere H zur Abscheidung des Wasserstoffes dient; ferner sind sie zur Kondensation der mitgerissenen Flusssäuredämpfe bestimmt.

Das Ganze ist mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden.

Das Kathodengefäss selbst steht ebenfalls in einem kühlenden Gemisch.

Der Apparat funktioniert in derselben Weise wie der vorhergehende; sobald der Strom geschlossen ist, bedeckt sich das Diaphragmarohr A d mit Kupferfluorür, und nur die von innen abgekühlte Platinanode p und die von aussen gekühlte Kupferwand tragen zur Zersetzung der Elektrolyten bei.

Welche Zukunft das für industrielle Zwecke hergestellte Fluor haben wird, lässt sich nicht vorhersagen; in jedem Falle ist die Methode der Herren Poulenc und Meslans sehr interessant. -hl.

ÜBER DIE BERECHNUNG DER LEITUNGSFÄHIGKEIT WÄSSRIGER LÖSUNGEN VON SALZSÄURE UND SCHWEFELSÄURE.

Von *J. Barnes.*

Die Vorherbestimmung der Leitungsfähigkeit verdünnter wässriger Elektrolyten, die zwei Ione enthalten und welche ein Ion gemeinsam haben, ist, wie gezeigt wurde, möglich mit Hilfe der Dissociationstheorie, wenn die Elektrolyten Salze sind oder ein Salz und eine zweiatomige Säure, wie z. B. Salzsäure. Die im vorliegenden Berichte beschriebenen Experimente wurden auf Anregung Professor Mac Gregors gemacht, um Gewissheit zu erlangen, ob man die Leitungsfahigkeit in einer Mischung von Salz- und Schwefelsäure vorherbestimmen kann. Der Versuch, die Leitungsfähigkeit einer zusammengesetzten Lösung, die also einen Bestandteil Schwefelsäure enthält, zu berechnen, ist von grossem Interesse, besonders wegen der Thatsache, dass man eine Form der Ionisation annimmt, welche wechselt mit der Konzentration der Lösung, deren Moleküle sich in verdünnten Lösungen in $2H$ und SO_4 dissociieren, in stärkeren jedoch teilweise in H und HSO_4. Es ist deshalb unmöglich, die Leitungsfähigkeit einer Lösung zu berechnen, deren Bestandteil eine andere Art der Ionisation hat.

Ich habe deshalb angenommen, dass die Art der Ionisation in mässig verdünnten Lösungen, die ich prüfte, dieselbe sein würde, wie man sie gewöhnlich bei grosser Verdünnung annimmt. Die Leitungsfahigkeit einer Mischung von zwei Lösungen der Elektrolyten 1 und 2, mit einem gemeinsamen Ion und bestimmter Art der Ionisation, wird, gemäss der Dissociationstheorie, durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2)} (a_1 v_1 n_1 \mu_{\infty 1} + a_2 v_2 n_2 \mu_{\infty 2}) \text{..(A)}$$

v_1, v_2 sind die Volumen, n_1, n_2 die Konzentration der Lösungen, μ_1, μ_2 die specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten einfacher Lösungen der Elektrolyten bei unbegrenzter Verdünnung, a_1, a_2 die Ionisationskoeffizienten der entsprechenden Elektrolyten in der Mischung und p das Verhältnis des Volumens der Mischung zu der Summe der Volumina der einzelnen Lösungen.

Professor Mac Gregor hat gezeigt, dass die Ionisationskoeffizienten einer Mischung dieser Art durch Lösung von vier Gleichungen gefunden werden können, und ich habe in einer früheren Abhandlung auseinandergesetzt, dass, wenn man diese Gleichungen in eine andere Form bringt und wenn man eine graphische Methode anwendet, sie leicht gelöst werden können, selbst in Fällen, in denen nur wenige Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit einfacher Lösungen der Elektrolyten in den Mischungen vorliegen.

Die Formen der bezüglichen Gleichungen sind folgende:

$$k_1 = \frac{\mu_{\infty 1}}{\mu_{\infty 2}} k_2,$$

$$\frac{N_1}{C_1} + \frac{N_2}{C_2} = 1$$

$$k_1 = f_1(C_1)$$

$$k_2 = f_2(C_2)$$

k und C sind die örtlichen Leitungsfähigkeiten und örtlichen Konzentrationen. N die Konzentrationen der Mischung. Mit der örtlichen Leitungsfähigkeit und der örtlichen Konzentration eines Elektrolyten in einer Mischung ist die Leitungsfähigkeit und die Konzentration des Teiles oder der Gegend der Mischung gemeint, die ein Elektrolyt mutmasslich einnimmt. Die Methode, mit Hilfe dieser Gleichungen die Ionisationskoeffizienten zu berechnen, ist in meiner früheren Abhandlung beschrieben; zuerst ist die Bestimmung von k und C nötig. Bei der Berechnung der Leitungsfähigkeit erspart man jedoch Arbeit, wenn man, anstatt der Bestimmung der Ionisationskoeffizienten, die Leitungsfähigkeit durch k und C ausdrückt.

Zu diesem Zwecke haben wir:

$$a_1 = \frac{k_1}{C_1 \mu_{\infty 1}},$$

und

$$a_2 = \frac{k_2}{C_2 \mu_{\infty 2}}.$$

Demnach erhält Gleichung A folgende Form:

$$k = \frac{1}{p(v_1 + v_2)} \left(\frac{k_1 n_1 v_1}{C_1} + \frac{k_2 n_2 v_2}{C_2} \right)$$

In meinen Experimenten fand ich es als praktisch, p als Einheit anzunehmen, die Volumina der gemischten Lösungen waren in allen Fällen gleich.

Die obige Gleichung erhält dann folgende Form:

$$k = \frac{1}{2}\left(\frac{k_1 n_1}{c_1} + \frac{k_2 n_2}{c_2}\right) \cdots (B)$$

Die Arbeit k zu finden mit Hilfe der Gleichung (B) bedingt folgendes: 1. Die Herstellung und Analyse von Reihen einfacher Lösungen beider Säuren; 2. Beobachtungen über das specifische Gewicht der einfachen Lösungen und ihrer Mischungen; 3. die Messung der Leitungsfähigkeit von Reihen einfacher Lösungen; 4. die Messung der Leitungsfähigkeit der Mischungen von Lösungen; 5. die Bestimmung der örtlichen Leitungsfähigkeit und örtlichen Konzentrationen der Elektrolyten in der Mischung; 6. die Berechnung der Leitungsfähigkeit der Mischungen mit Hilfe dieser Angaben. Die Beobachtungen wurden in dem physikalischen und chemischen Laboratorium des Dalhousie College in Halifax ausgeführt.

Experimentelle Methoden.

Die Salzsäure wurde von Eimer & Amend bezogen, die Schwefelsäure von Merck & Co. Das bei der Bereitung der Lösungen benutzte destillierte Wasser wurde nach einer in einer früheren Abhandlung beschriebenen Methode dargestellt und hatte eine Leitungsfähigkeit von $0{,}95 \times 10^{-6}$ bis $1{,}01 \times 10^{-6}$, ausgedrückt in Kohlrauschs neuer Einheit (ohm^{-1} cm^{-1}).

Der Gehalt an Salz- und Schwefelsäure in der Lösung wurde volumetrisch bestimmt mit Hilfe wässriger Lösungen von Kaliumhydroxyd, dessen Konzentration täglich durch Titration mit bekannten Quantitäten fester Oxalsäure bestimmt wurde. Der Indikator war Phenolphthalein. Die Kaliumhydroxydlösungen befanden sich in Stöpselflaschen, von denen jede ein Rohr mit Natronkalk enthielt.

Die Pipetten und Büretten waren kalibriert. Das spec. Gewicht bei 18° wurde für viele der einfachen Lösungen mit einem Pyknometer nach Ostwald-Sprengel bestimmt.

Das Bad, welches angewendet wurde, um zur Bestimmung des Widerstandes eine konstante Temperatur zu erhalten, enthielt Wasser, das durch einen mechanischen Apparat beständig in Bewegung gehalten wurde, der durch einen von Henricis Heissluftmotoren getrieben wurde. Dieser Motor arbeitete geräuschlos und wurde deswegen dem früher gebrauchten hydraulischen Motor vorgezogen. Die Thermometer konnten bis auf $^1/_{100}$° abgelesen werden. Sie waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin geprüft.

Der Widerstand der Lösungen wurde in einer U förmigen Zelle gemessen, die Elektroden aus starkem Platin hatte, welche durch dicke Platindrähte mit den Ebonitplatten verbunden waren. Diese Elektroden wurden in der von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagenen Lösung mit Platin überzogen. Den Reduktionsfaktor, durch welchen die in dieser Zelle erlangten Leitungsfähigkeiten auf den von Kohlrausch angewendeten Wert reduziert werden, erhielt man, indem man die Werte der Leitungsfähigkeiten zweier Lösungen von doppelt krystallisiertem, reinem Kaliumchlorid von verschiedenen Konzentrationen mit den von Kohlrausch gegebenen Werten für dieselben Konzentrationen desselben Salzes verglich. Das Verhältnis von Kohlrauschs Wert zu dem beobachteten giebt den Reduktionsfaktor. Er wurde stets vor und nach einer Reihe von Beobachtungen bestimmt, und man fand ihn in beiden Fällen immer gleich.

Lösungen verschiedener Konzentrationen von jeder Säure wurden hergestellt und sorgfältig analysiert. 50 ccm von einer dieser Lösungen wurden in die elektrolytische Zelle gebracht und durch Hinzufügen einer bestimmten Wassermenge bei 18° zwei Verdünnungen hergestellt. Dann verfuhr man mit den anderen hergestellten Lösungen in derselben Weise, bis man eine genügende Anzahl von Werten über die Leitungsfähigkeit erhalten hatte. Die Mischungen bestanden aus gleichen Voluminis der entsprechenden Lösungen bei 18°; die Mischung wurde dann in die Zelle gebracht.

Eine eingehendere Beschreibung der oben erwähnten Apparate und Methoden befindet sich in meiner früheren Abhandlung über die Leitungsfähigkeit.

Resultate der Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit bei einfachen Lösungen.

Für die Bestimmung der örtlichen Leitungsfähigkeiten (k) und der örtlichen Konzentrationen (E) in der Mischung muss man einige Kurven entwerfen, welche das Verhältnis der Leitungsfähigkeit zu der Konzentration jeder Säure zeigen. Bei einem der Elektrolyten (man wählte Salzsäure) mussten die Werte der Leitungsfähigkeit, bevor man sie aufzeichnete, mit einer Konstante multipliziert werden; diese Konstante ist das Verhältnis

der specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung für die beiden Säuren. Man benutzte Kohlrauschs letzte Bestimmungen der Werte für die molekulare Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung bei 18° für die beiden Säuren, nämlich für Salzsäure 3774 und für Schwefelsäure 3955; beide Werte sind in Kohlrauschs neuer Einheit ausgedrückt. Das Verhältnis ist haher 1.048.

Tafel I.

HCl. (36.46)			$^1/_2 H_2SO_4$. (49.04)	
Konzentration (n_1)	Spec. Leitungsfähigkeit (k_1)	$\frac{\mu\infty_2}{\mu\infty_1} k_1$	Konzentration (n_2)	Spec. Leitungsfähigkeit (k_2)
2.66	6018.	6305.	4.11	6158.
2.13	5281.	5534.	2.95	4948.
1.74	4627.	4848.	2.20	3947.
1.42	3994.	4185.	1.74	3255.
1.02	3055.	3201.	1.28	2472.
.716	2268.	2376.	.890	1779.
.502	1640.	1718.	.523	1070.
.344	1148.	1203.	.452	932.5
.265	898.3	941.2	.304	637.4
.188	645.3	676.2	.197	421.8
.126	439.7	460.8	.108	241.5
.0951	334.9	350.9	.0367	218.8
.0810	287.9	301.6	.0603	148.4
.0559	201.0	210.6	.0352	93 77
.0356	129.3	135.5	—	—
.0262	94.67	99.20	—	—

Tafel I giebt die Daten, die man aus den Beobachtungen über die Leitungsfähigkeit erhalten hat, um diese Kurven zu entwerfen. Die Konzentrationen sind in Gramm-Aequivalenten pro Liter bei 18° ausgedrückt. Die Atomgewichte sind auf Sauerstoff (16,00) bezogen und dieselben, die Kohlrausch angewendet hat. Die spezifischen Leitungsfähigkeiten sind die bei 18° und in Kohlrauschs neuer Einheit ausgedrückt.

Bestimmungen von p.

Wenn gleiche Voluminaeinfacher Lösungen gemischt werden, so ist das durch p ausgedrückte Verhältnis gleich dem Verhältnis des specifischen Gewichts der Mischung zu dem mittleren specifischen Gewicht der einzelnen Lösungen. Die Tafel II zeigt, dass man das Verhältnis praktisch gleich 1 setzt für die meisten der geprüften konzentrierten Lösungen.

Resultate der Beobachtungen und Berechnungen über die Leitungsfähigkeit von Mischungen.

Tafel III enthält die Resultate der Beobachtungen und Berechnungen über die Leitungsfähigkeit von Mischungen der Säuren, die man mit Hilfe der darin angegebenen Daten gefunden hat. Die örtliche Konzentration k_1 der Salzsäure kann aus dem Werte mit Hilfe der Gleichung

$$k_1 = \frac{\mu\infty_1}{\mu\infty_2} \cdot k_2$$

k_2, erhalten werden.

k_2 ist die örtliche Konzentration der Schwefelsäure. Die specifischen molekularen Leitungsfähigkeiten bei unbegrenzter Verdünnung haben die oben angegebenen Werte. In dieser Tafel sind die Leitungsfähigkeiten und Konzentrationen wie in Tafel I ausgedrückt. Die Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten Werten der Leitungsfähigkeiten sind als Prozente der beobachteten Werte angegeben.

Tafel II.

Einfache Lösungen					Spec. Gew. d. Mischung bei 18°
Konzentration		Spec. Gew. bei 18° C.		Mittleres spec. Gewicht	
H Cl	$^1/_2 H_2 SO_4$	H Cl	$^1/_2 H_2 SO_4$		
3.05	2.95	1.0525	1.0912	1.0719	1.0720
2.13	1.74	1.0371	1.0549	1.0460	1.0462
1.02	1.74	1.0182	1.0549	1.0366	1.0365
.502	1.74	1.0091	1.0549	1.0320	1.0319

Tabelle III.

Konzentrationen Lösungen		Oertliche Leitungsfähigkeit der $^1/_2 H_2SO_4$ (k_2)	Oertliche Konzentrationen		Specifische Leitungsfähigkeit der Mischung		Differenz pro Hundert
HCl (n_1)	$^1/_2 H_2SO_4$ (n_2)		HCl (C_1)	$^1/_2 H_2SO_4$ (C_2)	Berechneter Wert	Beobachteter Wert	
3.80	2.95	6522.	2.83	4.50	6324.	6252.	+ 1.15
3.05	2.95	6013.	2.44	3.95	5840.	5784.	+ .97
1.74	2.95	4905.	1.77	2.92	4786.	4763.	+ .48
.0810	2.95	2948.	.925	1.55	2938.	2918.	+ .70
.804	.917	2240.	.669	1.15	2178.	2169.	+ .41
.328	.917	1495.	.432	.739	1469.	1464.	+ .34
.0521	.917	1036.	.292	.503	1033.	1035.	— .19
1.64	.291	2910.	.907	1.53	2788.	2779.	+ .32
1.02	.291	2018.	.596	1.02	1936.	1934.	+ .10
.804	.291	1668.	.487	.831	1606.	1607.	— .06
.328	.291	886.0	.249	.429	857.3	856.7	+ .07
.0810	.291	459.1	.125	.215	452.7	454.7	— .44
1.74	.0352	2832.	.880	1.48	2705.	2704.	+ .04
.502	.0352	927.8	.261	.450	888.0	889.6	— .18
.0951	.0352	219.2	.0581	.0967	211.1	211.8	— .33
.0810	.0352	194.7	.0515	.0823	187.8	188.3	— .27
.0521	.0352	143.1	.0376	.0575	138.4	138.5	— 08
.0264	.0352	96.65	.0256	.0363	94.43	94.54	— .12

In dieser Tafel ist bei den ersten Beobachtungsreihen, in denen die Konzentration der Lösung von Schwefelsäure konstant ist, während die Salzsäure eine veränderliche Konzentration hat, zu bemerken, dass die berechneten Werte alle grösser als die beobachteten sind, und dass die Differenzen sich entsprechend vermehren wie die Konzentration der Salzsäure zunimmt. Dies gilt auch für die zweiten und dritten Reihen, mit Ausnahme der schwacheren Salzsäurelösungen, bei denen der berechnete Wert nicht kleiner ist als der beobachtete. Professor Mac Gregor zeigte in einer Note zu meiner früheren Abhandlung, in welcher ich auf eine der obigen ähnliche regelmässige Progression für die Reihen von Kaliumchlorid und Kaliumsulfatlösungen, die zum grössten Teil mässig konzentriert waren, aufmerksam machte, dass die regelmässige Progression zwei Fehlerquellen entstammen kann. Die zweite Quelle, nämlich die Unmöglichkeit mit absoluter Genauigkeit die Kurven für Verdünnung und Konzentration zu ziehen, ist, wie ich meine, beträchtlich verringert worden, denn für diese Kurven, welche bei massiger Konzentration sich sehr schnell krümmen, wurden die Kurven der Konzentration und spezifischen Leitungsfähigkeit angewendet, die nur eine schwache Krümmung haben und daher leicht interpoliert werden können. Die andere Fehlerquelle, nämlich für den Wert des Ionisationskoeffizienten den Quotienten aus der spezifischen molekularen Leitungsfähigkeit bei unbegrenzter Verdünnung anzuwenden, bleibt noch bestehen. In den vierten Reihen, in denen die beiden ersten Mischungen nur mässig konzentriert sind und die andern vier verdünnt genannt werden können, ist diese regelmässige Progression verschwunden, und die Differenzen sind mit Ausnahme der ersten Mischung alle negativ. Das Verschwinden der Progression hängt mit den oben erwähnten Fehlerquellen zusammen; denn in verdünnten Lösungen üben sie beide nur eine geringe Wirkung auf das Resultat aus. Zwei Gründe können dafür angegeben werden, dass alle Zeichen in den vierten Reihen negativ sind. 1. Der Gebrauch der oben erwahnten Werte der spezifischen molekularenLeitungsfahigkeit bei unbegrenzter

Verdünnung; denn wenn einer der benutzten Werte nicht richtig ist, so muss er bei allen berechneten Werten über die Leitungsfähigkeit einen Irrtum bezüglich des Zeichens veranlassen. Es liegt auch die Möglichkeit, auf die oben hingewiesen wurde, vor, dass sich die Schwefelsäure nicht nur in die Ionen 2H und SO_4, sondern auch H und HSO_4 spaltet.

Es ist auch möglich, wenn man die oben erwähnten Reihen herstellt, Reihen von Mischungen zu erlangen, die eine konstante Konzentration für Lösungen von Salzsäure und veränderliche Konzentrationen für Lösungen von Schwefelsäure haben. Man wird bei diesen Reihen finden, dass sie dieselbe gleichmässige Progression wie die obigen aufweisen. Es sei darauf hingewiesen, dass in den letzten drei Reihen der Tafel III, bei denen das Zeichen für die Differenz wechselt, sich dieser Wechsel dann ereignet, wenn die durchschnittliche Konzentration der Mischung ungefähr 0.6 Gramm Aequivalente beträgt.

Da der Fehler, der meinen Experimenten anhaftet, sich auf ungefähr $\pm 0{,}3\,^0/_0$ beläuft, so kann man, da die Differenzen in den letzten drei Reihen sämtlich innerhalb oder in wenigen Fällen etwas ausserhalb dieses Fehlers liegen, schliessen, dass die Leitungsfähigkeit von Mischungen verdünnter Lösungen von Salz- und Schwefelsäure berechnet werden kann innerhalb der Grenzen meines experimentellen Fehlers. Die Berechnung geschieht mit Hilfe der Dissoziationstheorie und auf die Voraussetzung hin, dass die Schwefelsäure sich in 2H und SO_4 zerlegt bis zu einer durchschnittlichen Konzentratrion von ungefähr 0,5 in solchen Fällen, in denen die Konzentration bezüglich der Schwefelsäure verhältnismässig gross ist und bis zu einer Konzentration von ungefahr 0,9 in solchen Fällen, wo die Konzentration bezüglich dieser Säure verhältnismässig klein ist.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. **(Fortsetzung.)**

4. Ueber ein neues thermoelektrisches Phänomen, das im Voltaschen Fundamentalversuch implicite enthalten ist.

Die Abkühlung des ganzen Zn-Stückes beim Voltaschen Fundamentalversuch, welche ein neues thermoelektrisches Phänomen darstellt, haben wir aus der thermoelektrischen Auffassung jenes Versuches hergeleitet.

Aber die Idee der Existenz eines derartigen neuen Phänomens drängt sich noch in anderer Weise auf: in einer Form, die derjenigen gleicht, durch welche sich die Existenz des Planeten Neptun oder die des chemischen Elementes Argon verriet, nämlich durch Unregelmässigkeiten*), die bestehen zwischen den von der Theorie zufolge der empirischen Formel der E. M. K. eines Thermoelements geforderten absorbierten Wärmemengen und denjenigen Zahlen, welche die Stärke des Thomsonschen Phänomens angeben. Die genaue empirische Formel für die E. M. K. eines Thermoelementes ist $E = \alpha t + \frac{\beta}{2} t^2$; α und β sind empirisch bestimmt und lassen sich aus Tabellen entnehmen (z. B. Riecke, Lehrbuch der Physik. II, S. 320), t ist die Temperaturdifferenz der Lötstellen.

Die Theorie lehrt nun dieses: Alle elektromotorischen Kräfte, die aus der Wärme entspringen, sind $E = \gamma T$; γ hängt ab von den Stoffeigenschaften; T = absolute Temperatur. Um mit Hilfe der empirischen Formel die E. M. K. auf diese Form zu bringen, ist zu bedenken, dass

1. $t = T - C$, wenn t die Temperatur nach Angabe der gewöhnlichen Thermometer; C = Konstante, also $dt = dT$; $dE = \gamma dT$, somit
2. $E = \frac{dE}{dT} T$.

Dieser Ausdruck lässt sich aber mit Hilfe des empirischen Ausdrucks berechnen: $\frac{dE}{dT} = \alpha + \beta t$, folglich $E = T \frac{dE}{dT} = \alpha T + \beta t T$.

W. Thomsen setzte $\beta t T = \sigma t$, also $\sigma = \frac{\beta T}{\mathfrak{A}}$ auf Calorien reduzirt, wenn $\mathfrak{A}$ = mechanisches Wärmeäquivalent.

*) Riecke, Lehrbuch der Physik, II, § 552, S. 326.

Dabei setzte er offenbar voraus, dass sich αT ganz auf die Kontaktstelle bezieht, also nur von dieser als Peltiersche Kälte absorbiert wird. Ausgeschaltet wird die Kontaktstelle, indem man einem Metall allein eine Temperaturdifferenz erteilt. Misst man dann die absorbierte Wärmemenge in diesem, bei Durchgang eines Stromes, so erhält man σ allein, wenn eben in α nichts von dieser Absorption eingeht. Nach der Theorie ist also die Wärme, welche von dem Gliede β herstammt $\sigma^1 = \frac{T}{\mathfrak{A}} \beta$; berechnet man mit Hilfe der Tabellenwerte β die Werte σ^1, so zeigt sicb, dass diese Werte nicbt mit den Thomsonschen genau übereinstimmen. Die vorliegende Theorie über das Phänomen ist also nicht vollkommen. Dies rührt eben daher, dass für $t = 0$ der Effekt der Wärmeabsorption in den Metallen nicht $= 0$ wird, also nicht durch $\sigma t i$, sondern durch $\sigma t i + \text{Konst} \times i$ auszudrücken ist.

Beispiele: Diejenige Wärme, welche aus dem Gliede β stammt, ist für Cadmium, das ein $\beta = 4{,}29$ auf Blei bezogen besitzt. $\frac{273}{42000000} \cdot 4{,}29 \sim \frac{27}{10^6}$ pro 1 Amp. und Sekunde pro $t = 1^0$ bei $T = 273^0$, während Thomsons σ ist $\frac{10{,}2}{10^6}$

Für Zn $\frac{\beta T}{\mathfrak{A}} = 15{,}6 \cdot 10^{-6}$ wahrend $\sigma = 3{,}6 \cdot 10^{-6}$
„ Ag „ $= 11{,}7 \cdot 10^{-6}$ „ $\sigma = 1{,}8 \cdot 10^{-6}$
„ Cu „ $= 3{,}9 \cdot 10^{-6}$ „ $\sigma = 0{,}6 \cdot 10^{-6}$
also nirgends Uebereinstimmung.

Die Thomsonschen σ sind nicht durch direkte Bestimmung der absorbierten Wärmemengen pro 1^0 Temperaturdifferenz gefunden, sondern erhalten durch Reduktion auf 1^0 mittels der Formel. Diese Reduktionsformel ist also unrichtig und zu ersetzen durch eine von der Form $W_t = \sigma' t + C$, während Thomson $W_t = \sigma t$ setzte, wenn W die gesamte absorbierte Wärme, C eine Konstante ist und t die Temperaturdifferenz der Enden des Metallstabes. Der richtige Wert pro 1^0 ist also $W_1 = \sigma' + C$, während ihn Thomsen setzte $= \frac{W_t}{t}$. Der richtige Wert $\frac{W_t}{t} = \sigma' + \frac{C}{t}$ ist also nicht die pro 1^0 absorbierte Wärme. Experimentell aufzusuchen wäre dieses neue Phänomen mittels Wechselstrom, weil dadurch die Peltierschen Wirkungen ausgeschaltet werden und nach jeder Periode der ursprüngliche Zustand im Innern des Metalles wieder hergestellt wird, wodurch es zu neuer Kontaktwirkung befähigt wird.

5. Ueber das Verhalten der Oberflächenschichten der Metalle beim Volta'schen Fundamentalversuch.

Die Oberfläche eines elektrisierten Körpers, dessen Ladung in ihrer Wirkung nach aussen paralysiert ist, braucht nicht die Eigenschaften einer galvanisch polarisierten Fläche zu besitzen, nämlich zu einem Polarisationsstrom (depolarisierenden Strom), dessen Vorkommen ja zu jener Bezeicbnung führte, Veranlassung geben zu können. Jedoch die Ladung, welche eine galvanisch polarisierte Fläche besitzt, ist in diesem Sinne aucb paralysiert, aber bei der galvanischen Polarisation wird die Wirkung der auf der polarisierten Fläche vorhandenen Ladung nach aussen nicht in Betracht gezogen. Es wird durch das Wort Polarisation nicht daran erinnert, dass die Ladung auch paralysiert ist. Aber indem der Begriff Polarisation einen Zustand der Fläche bezeichnet, der einen Polarisationsstrom zu erzeugen vermag, wozu notwendig ist, dass sich die polarisierende Schicht entfernen kann, steckt in jenem Begriff gewissermassen schon darin, dass sie Beweglichkeit besitzt. Ein scharfer Begriff dürfte dieses Zuviel nicht enthalten. Indem also bei der Polarisation die Wirkung nach aussen nicht in Betracht gezogen wird, enthält der Begriff für uns zu wenig, anderseits wieder zuviel. Die Wahl des Namens paralysierende Schicbt ist also aus dem Verlangen nach einer präzisen Ausdrucksweise hervorgegangen.

Die kleinsten bipolar elektrischen Teilchen des unseren Körper umgebenden Gases werden sich mit ihren positiven Seiten an die Oberfläche unseres negativ geladenen Körpers anlegen und dort sich hintereinander reihend, Ketten bilden, so dass sich die Oberfläche ganz ähnlich verhalten wird wie die Polfläche eines Magnetes, welchen man in Eisenfeilicht getaucht hat, wodurch sich an der Fläche ein Bart von Eisenfeilicht bildet. So kann es kommen, dass zwei vorher abgeleitete Metallstücke statische Induktion aufeinander auszuüben vermögen, denn die von der Oberfläche der Körper weggerichteten Enden dieser Fäden aus bipolar elektrischen Molekülen werden sich negativ verhalten. Aber man siebt auch ein, dass die Induktion nur schwach oder fast Null sein wird, weil die Enden dieser Fäden, da sie gleicbartig elektrisch sind, auseinandergespreizt sind und sich noch mehr auseinanderspreizen werden bei Annäherung der Körper aneinander.

Ein vorher zur Erde abgeleitetes, der Kontaktwirkung unterliegendes Stück Zink

wird + elektrisch. Daraus ist zu schliessen, dass die paralysierende Schicht hängen bleibt, bei der Berührung des Zn mit Cu, also eine gewisse vom elektrischen Zustand der Körper unabhängige Haftintensität besitzt. Denn da das Zn negativ geladen ist, so würde es scheinbar unelektrisch bleiben, wenn sich die paralysische Schicht in dem Masse entfernen würde, als ihm die Elektrizität entzogen wird. Würde sich die Schicht in stärkerem Masse entfernen, so müsste Zn sogar negativ elektrisch erscheinen. Dies Hängenbleiben der paralysierenden Schicht folgt auch daraus, dass das Zn sofort wieder scheinbar unelektrisch wird, wenn man es leitend mit der Erde verbindet. Indem Elektrizität dem Zn entzogen wird, werden sich dann die freien Enden der an der Oberfläche haftenden Molekülfäden zurückbiegen, gegen die Zn — oberfläche, und ebenfalls dazu beitragen, an der Oberfläche unseres Körpers einen elektrischen Spannungszustand zu erzeugen, der sich infolge der Beweglichkeit der zurückgebogenen Enden auszugleichen strebt. Auch Umlagerungen können stattfinden, indem sich ein Teil der Moleküle mit ihren + Seiten der Zn-Oberfläche zudreht, und Zwischenlagerungen, indem sich neue bipolare Molekülreihen mit ihren — Seiten zwischen die alten lagern. Dies gilt auch für Polarisation bei Wechselstrom.

In der Formel für den Wert des negativen Potentials eines Körpers bezieht sich μ also auf die Umgebung. In einer anderen Umgebung kann demnach das Potential einen andern Wert haben. Es können folglich zwei Stücke desselben Metalls mit verschiedener Umgebung eine kontaktelektrische Wirkung geben. Auf solchen Veränderungen des Potentials mit der Umgebung beruhen nun auch die möglichen Umkehrungen der kontaktelektrischen Ladungen eines Körperpaares in anderer Umgebung. Die Verhältnisse, die im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden sollen, werden jedoch nicht allein vom Potential der Umgebung, sondern im wesentlichen von deren paralysierenden Eigenschaften und den Haftintensitäten der neuen paralysierenden Schichten an den Oberflächen der Körper bedingt. Durch Entfernung der paralysierenden Schicht (z. B. mittels eines Spatels) muss die negative elektrische Ladung der Körper nach aussen hin bemerkbar werden. Je schwerer sich die paralysierende Schicht bilden bezw. erneuern kann, desto dauerhafter wird die Ladung erscheinen. Also alle Umstände, die geeignet sind, die Haftintensität an der Oberfläche herabzusetzen, werden dieses Verhalten begünstigen. Dadurch wird ein von Boyle*) gefundener Satz verständlich: »Die Elektrizität ist um so stärker und dauerhafter, je reiner, wärmer, glatter die Oberfläche des geriebenen Körpers ist.« Die negative Elektrisierung wird nämlich um so stärker, je wärmer der Körper und damit auch die + Elektrisierung des andern, denn damit die negative Elektrisierung beim ersten steigen kann, muss Aether wegen dessen Inkompressibilität zuströmen, der dem reibenden Körper entzogen wird. Dieser erscheint daher + elektrisch. Wenn solches Zuströmen von Aether unmöglich ist, so kann also keine Elektrisierung eintreten. Daher erklärt sich auch der Satz Faradays: Reine trockene Luft giebt keine Elektrizitätserregung beim Reiben an festen Körpern.

Die paralysierende Schicht kann auch Beweglichkeit haben. Die davon herstammenden Veränderungen treten besonders auffällig hervor an einem Metallstück, das von einem gut leitenden Elektrolyten umgeben ist. Von dieser Beweglichkeit wird es auch abhängen, ob sich nach Aufhebung der Erdverbindung das Potential des Metallstückes noch ändert. Diese Frage ist experimentell noch nicht aufgegriffen. Aendert sich das Potential noch, so lässt sich jetzt schon voraussehen, dass die Schnelligkeit und Stärke der Veränderung eben wesentlich von der Beweglichkeit der paralysierenden Schicht abhängen wird.

Stehen zwei verschiedene Körper in Berührung und entfernt man die paralysierenden Schicht von einem derselben, so steigt das Potential im Innern, und es findet ein elektrischer Ausgleich statt. Nähert man zwei Körper einander, die gleiches Potential im Innern haben, aber verschiedene Oberflächenschichten, die also z. B. in grosser Entfernung von einander sind und vorher in leitender Verbindung standen, so wirken die Enden der die paralysiierende Schicht bildenden Molekülreihen induzierend auf einander. Dadurch wird auch der Zustand im Innern der Metalle geändert, und es ist dadurch eine neue Ursache zum Auftreten eines Kontaktstromes gegeben, eines Stromes innerhalb der die Metalle verbindenden Leitung. Berühren sich die Körper nun vollständig, so wird ausserdem die paralysierende Schicht von der Berührungsfläche weggeschoben, dadurch steigt abermals das Potential im Innern der Metalle in verschiedenem Betrage

*) Hoppe, Geschichte der Elektrizität, § 7.

in jedem, und wir haben abermals eine Ursache für einen elektrischen Ausgleich.

Selbst wenn nach Aufhebung der Erdverbindung die Tendenz, das Potential noch etwas zu ändern, eine Wirkung entfalten würde, so könnte sogleich die Veränderung wieder paralysiert werden, so dass das Potential sogleich wieder sänke. (Aehnlich wie bei einem verdampfenden Körper die Tendenz zu Drucksteigerung vorhanden ist, wenn er in Verbindung steht mit einer Wärmequelle höherer Temperatur, als seine Verdampfungstemperatur unter den gegebenen Umständen ist.)

Hätten zwei verschiedene Körper nach Aufhebung der Erdverbindung noch keine thatsächlich präexistierende Potentialdifferenzen, so würden sich diese ohne weiteres bei leitender Verbindung der Körper ausgleichen, man hätte es mit einer gewöhnlichen elektrischen Strömung, infolge Potentialdifferenz, zu thun. Der ganze noch übrig bleibende Vorgang bei der Kontaktwirkung kann aber nicht als ein solch gewöhnlicher Ausgleich betrachtet werden, sondern alle Ursachen des Ausgleiches sind nur potentiell als Tendenz zum Ausgleich vorhanden (und werden erst ausgelöst), wie wiederholt schon gesagt und durch Analogien mit unterkühlten Körpern, Gasen etc. erläutert wurde. Auch werden solche Ursachen erst durch besondere Manipulationen bei Anstellung der Versuche geschaffen, z. B. durch Entfernung der paralysierenden Schicht, und all die Umstände, die gerade zuletzt besprochen wurden.

Bei zwei verschiedenen Körpern von gleicher Form und Oberfläche wird die Dichte und Dicke der paralysierenden Schicht verschieden sein, wenn sie mit der Erde verbunden sind, denn sie erhalten bei gleichem Potential ja verschiedene Ladungen, indem, um das Potential im Innern des Zn auf denselben Wert herabzudrücken wie im Cu, sich zum Zn eine stärkere, mehr + Elektrizität mitführende paralysierende Schicht hinbewegen muss, als zur Oberfläche des Cu. Dadurch wird für den normalelektrischen Zustand in der Formel für Metalle $\mu \frac{n}{\alpha} T$, der Wert n bestimmt, Spannungen im Aether der Körper erzeugt und damit wird die Tendenz zu elektrischem Ausgleich bei Berührung zweier Körper geschaffen.

6. Ueber die Modifikation des Phänomens der Kontaktelektrizität durch die Oberflächenschichten.

Wie die Umgebung eines Korpers die Gesetze seines freien Falles gegen die Erde modifiziert, so modifiziert die Umgebung eines Körpers sein eingeprägtes Potential; und wie man früher meinte, der Unterschied in der Fallbewegung einer Flaumfeder und eines Ziegelsteines entschiede für die von Galilei durch rein logische Analyse widerlegte Aristotelissche Anschauung. Der schwere Körper falle schneller als der leichtere, so meinte man in unserem Falle auch, dass die Einwirkung der die Körper umgebenden Gase die Ursache der Elektrizitätserregung sei, weil der Einfluss dieser Gase die Stellung der Metalle untereinander in der Voltaschen Spysreihe verändern kann. In der Entwicklungsgeschichte der Ideen über unseren Gegenstand haben daher die Oberflächenschichten die weitaus wichtigste Rolle von allen jenen Variabeln gespielt, welche die Erscheinung bedingen. Ihre wirkliche Bedeutung geht schon vollständig aus dem hervor, was über die paralysierende Schicht gesagt wurde. Indem man den grossen Einfluss derselben auf die contaktelektrischen Erscheinungen sah, glaubte man, in ihnen, wie erwähnt, die Ursache der Elektrizitätserregung zu finden, früher und heute noch, wie ja die Anerkennung beweist, dessen sich die „chemische Theorie" in der Form der elektrolytischen Lösungstension erfreut; man verlegte in sie den „Sitz der elektromotorischen Kraft". Obwohl wir den Gedankengang begreiflich finden, der zu einer solchen Frage nach dem Sitz der E. M. K. gedrängt hat, so darf man doch nicht mehr so reden, nachdem wir Potential als Druck erkannt haben Denn von einer Kraft kann man nie dieses Bild gebrauchen, da derselben nur Grösse und Richtung zukommt, indem man den Angriffspunkt derselben ja beliebig in ihrer Richtung verlegen kann. Und das Potential ist eine Kraft in diesem Sinn. Jene Frage wäre berechtigt, wenn das Potential eine Energie darstellte, da man thatsächlich von der Lokalisation einer solchen sprechen kann. Bei der Dampfmaschine z. B. hätte es sicher keinen Sinn, nach dem Sitz der motorischen Kraft zu fragen, denn entweder befände er sich an der Vorderfläche des Kolbens oder im Innern des Dampfkessels oder am Umfang des Schwungrades. Dagegen hat es wieder einen Sinn, nach dem Sitz der Erregung zu fragen. Dieser ist nicht in einer Kontaktfläche, sondern in der ganzen Masse der Metalle zu suchen, und hier behält Volta recht mit

*) Unterredungen und mathematische Demonstrationen etc. 1. und 2. Tag, S. 57. Ostwalds Klassiker Nr. 11.

seinem Satze: Die Metalle sind Erreger und Beweger der Elektrizität. Und zwar bildet zufolge der Ueberlegungen in der Abhandlung des thermoelektrisehen Potential die Wärme die Ursache der Kontaktpotentiale. Die Ursache des Auftretens eines solehen Potentials ist also in das Innere der Metalle zu verlegen. Bei der Berührung zweier Metalle findet dann nicht eine Erregung, sondern eine Störung des elektrischen Zustandes statt. Bezeichnen wir diese als primäre, so ist der Einfluss der Oberflächenschichten als sekundäre Störung des elektrischen Zustandes zu bezeichnen, aber durchaus nicht als eine Quelle elektrischer Erregung.

In den Oberflächenschichten direkt sah z. B. Gerland die Ursache der E. M. K., indem er die Annahme macht, dass die in der Luft enthaltene Feuchtigkeit die Ursache des Spannungsunterschiedes ist. Indirekt, nämlich in der Herstellung einer Oberflächenschicht, sieht in ihnen die elektrolytische Lösungstension die Ursache des Spannungsunterschiedes.

Wir können nur sagen, dass die Grösse des ausgleichbaren Potentials eines Metalles mitbestimmt wird von der Haftintensität der paralysierenden Schicht, aber nicht verursacht, indem n und μ dadurch bestimmt werden. Die eigentliche Ursache bleibt die innere Bewegung.

In manchen Medien kehren sich die Erscheinungen um, derart, dass der Sinn der Elektrisierung der 2 in Kontakt gebrachten Metalle der entgegengesetzte ist, als in der Luft; so hat man z. B. beim Kontakt $\overset{-}{\mathrm{Cu}}\,|\,\overset{+}{\mathrm{Fe}}$ in der Luft; dagegen $\overset{+}{\mathrm{Cu}}\,|\,\overset{-}{\mathrm{Fe}}$ in Schwefelwasserstoff.

Dies hängt von der Grösse μ ab, indem μ der Faktor in der Formel für das eingeprägte Potential, der von der Umgebung abhängt, der deren Einfluss angiebt. Da er jeden beliebigen Wert annehmen kann, je nach dem Medium, das den Körper umgiebt, so ist jenes Verhalten leicht erklärlich, indem dann in dem Medium, in dem die Erscheinungen umgekehrt sind, die Tendenz, einen Strom zu erzeugen, umgekehrt worden ist und beim Kontakt auch wirklich dadurch ein Strom in umgekehrter Richtung erzeugt wird.

Wenn man ein Metall in ein anderes Medium bringt, so hat man es auch mit Veränderungen der verborgenen Kapazität zu thun, und zwar wird der Teil verändert, welcher durch die Oberflächenverhältnisse zu derselben beigetragen wird.

Anschaulich werden die hier vorliegenden Verhältnisse durch das in Fig. 69 skizzierte Arrangement, das daher auch sehr dazu dienen kann, das Verständnis für den Einfluss der Umgebung auf die Modifikation der kontaktelektrischen Erscheinungen und den Ueberblick über dieselben zu erleichtern.

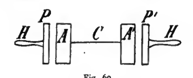


Fig. 69.

AP und *A'P'* bedeuten Kondensatoren, deren negativ geladene Platten *A* und *A'* leitend verbunden sind. *H, H* sind Handgriffe. Stellt man sich unter *A* und *A'* bezw. die in Kontakt kommenden Metallstücke *P* und *P'* die mit der Umgebung veränderlichen, paralysierenden Schichten vor, so kann man an diesem Modell die verschiedenen Fälle, die vorkommen können, leicht erläutern.

Im Verbindungsdraht *C* kann elektrische Bewegung von *A* nach *A'* z. B. eintreten allein durch Bewegung der paralysierenden Schichten *P* oder *P'*. Indem diese Bewegung von *P* z. B. eintritt, gegen *A* hin, sinkt der Druck in *A* und steigt in *A'*, und da beide (angenommen) vorher unelektrisch nach aussen hin sich verhielten, so muss nun *A* positiv *A'* negativ geladen sich verhalten. Ebenso kann man z. B. den Fall betrachten, wo zwei Stücke desselben Metalls, z. B. Kupfer, in verschiedenen Stadien, z. B. Luft und Schwefelwasserstoff, sich befinden und leitend untereinander verbunden sind. Wir sehen die Möglichkeit eines Kontaktstromes, also verschiedener Ladungen, ein, weil die paralysierten Schichten verschieden sind, indem deren Beweglichkeit, Haftintensität und Distanz vom Metallstück verschieden sein kann. Die primäre Ursache des Stromes ist im Metall gelegen; es ist der Erreger der Elektrizität, die Bewegung, d. h. die Möglichkeit der Bewegung hängt von der paralysierenden Schicht ab. Ich glaube, die Sache ist jetzt klar und damit abgethan.

Damit ist dann auch die Wirksamkeit der Groveschen Gaskette erklärt.

Denkt man sich die Konzentration der einen Umgebung (dargestellt durch die eine paralysierende Schicht, z. B. *P*) veränderlich,

so kann durch solche Veränderung auch ein Strom in *C* hervorgerufen werden. Doch hat man es hier mit einem ganz anderen Vorgang zu thun, als wenn z. B. zwei Stücke desselben Metalls in verschieden konzentrierte Lösungen eines Elektrolyten eintauchen, wobei die Potentialdifferenz von dem Konzentrationsausgleich des Konzentrations-Unterschiedes stammt und an der Berührungsstelle der verschiedenkonzentrierten Lösungen eine elektrische Doppelschicht giebt. In unserem Fall kann das eine Metall von einem absoluten Isolator ohne paralysierende Eigenschaften umgeben sein und doch ein Strom in *C* durch Konzentrationsänderung (Druckänderung) in der Umgebung des andern Metalls erzeugt werden.

Die Oberflächenschicht trägt zur verborgenen Kapazität bei. Da die Tendenz ein bestimmtes, eingeprägtes Potential zu erzeugen nur von der Natur des angewandten Materials abhängt, das thatsächlich erreichbare Potential innerhalb desselben aber von der verborgenen Kapazität, so muss das Fundamentalexperiment unter Fig. 62 S. 156 (Heft 7) beschrieben, sich auch in der Weise ausführen lassen, dass man statt zweier Körper aus verschiedenem Material zwei Stücke desselben Metalls nimmt, diesen Stücken aber verschiedene Kapazitäten erteilt (z. B. Zinkkugel und Zinkplatte von gleicher Masse, aber verschiedener Oberfläche); innerhalb einer bestimmten Masse wird eine bestimmte Elektrizitätsmenge produziert und diese paralysiert durch eine Oberflächenschicht. Bei gleicher angewandter Masse muss diese Schicht daher dicker sein bei einer Kugel, als bei einer Platte, da diese eine grössere Oberfläche hat als die Kugel. Die dickere Schicht wird sich leichter entfernen, weniger stark festgehalten werden, daher das Potential in der Kugel steigen und ein Strom gegen die Platte hin stattfinden. Denkt man sich die eine paralysierende Schicht *P* mehr dem Körper *A* genähert, so sinkt das Potential im Innern, in *C* findet Verschiebung gegen *A* statt. Entfernung der paralysierenden Schicht bewirkt in *C* Bewegung gegen *A'*. Bewegungen der paralysierenden Schicht können durch Druckänderungen der Umgebung von *A* erzeugt werden, und damit wird erklärt, warum bei Erhöhung des Druckes scheinbar die elelektromotorische Kraft Metall/Elektrolyt erniedrigt wird.

Die angedeuteten Experimente mit Körpern aus gleichem Material, gleicher Masse und verschiedener Oberfläche beruhen nur auf der an der Oberfläche vorhandenen Tendenz, unkompensierte Spannungen auszugleichen, während das Fundamentalexperiment unter I aus Bewegungstendenzen stammt, die aus der Oberfläche und der inneren Beschaffenheit der Körper sich herleiten. Das von Faraday in § 1525 seiner Experimental-Untersuchungen Bd. I beschriebene Experiment ist auch hierher zu rechnen.

Da eine Kugel das grösste Volumen bei gegebener Oberfläche besitzt, so muss die von Exner beschriebene Induktion (das thermoelektrische Potential, S. 21), welche von noch vorhandener, nicht paralysierter Ladung herstammt, bei ihr am stärksten sein. Die paralysierende Schicht muss bei ihr die grösste Dichte besitzen. Da von der Beweglichkeit der paralysierenden Schicht die Herstellung eines neuen Zustandes abhängt, in welchem zwei Stücke des gleichen Metalls wieder kontaktelektrisch aufeinander wirken können, nachdem sie ableitend berührt wurden, so hat eine Untersuchung des kontaktelektrischen Fundamentalversuches in verdünnten Gasen und im Vacuum hohes Interesse. Da die Herstellung der paralysierenden Schicht von den molekularen Bewegungen der Gase stammt, so ist ersichtlich, dass in diesen Fällen die Erscheinungen am Fundamentalversuch zeitlichen Veränderungen unterliegen müssen.

Die erwähnte Untersuchung der Umkehrung des Sinnes der Elektrisierung, wenn man Cu und Fe in Schwefelwasserstoff, statt in Luft in Kontakt bringt, stammt von J. Brown.*) Auch die Kombination Cu, Zn verhält sich ebenso; zu negativ in Schwefelwasserstoff, + in Luft. Cu in der Kombination Ni/Cu ist negativ in der Luft, positiv in HCl. Die Auffassung Browns, welche gut die allgemein verbreitete Ansicht über diese Sache illustrieren kann, ist diese: »Hierbei bilden sich auf den Platten Schichten von Schwefelmetall oder Chlormetall, welche noch mit Wasserstoff bedeckt sein können, wodurch zu den Erregungen der einander berührenden Metalle untereinander noch die der gebildeten Oberflächenschichten gegen die Metalle treten«. Es ist eine beliebte Ausdrucksweise, von einer gegenseitigen Erregung der verschiedenen Stoffe zu sprechen; schon Volta brauchte sie. Es ist aber gar nichts damit gesagt, das den Anspruch einer physikalischen Vorstellung erheben könnte, es ist weiter nichts als eine Phrase.

Nach Haeviside soll die Energie der Ladung des Zn beim Fundamentalversuch

*) Nature 18, p. 12. 1878, Ph. Mag. [5] 7, 1879 und Maxwell, Kleines Lehrbuch der Elektrizität, S. 160.

von der Oxydation des Zn kommen. Diese Ansicht ist also aufzugeben. Je reiner das Zn und je oxydierter das Cu, desto stärker die Ladung.« Dieser Satz ist nun verständlich, denn in diesem Fall ist die Kapazität des Cu erhöht, die des Zn erniedrigt. Am stärksten muss die Ladung des Zn sein, wenn der Kapazität des Cu das Maximum erteilt wird, wenn es also zur Erde abgeleitet wird.

Die Ansichten von Oliver Lodge über den Volta'schen Fundamentalversuch, bez. die Bedeutung der Oberflächenschichten für denselben findet man zusammengestellt in seinem Buche »Neueste Anschauungen über Elektrizität«*) S. 132—138. Auch er glaubt mit Hülfe dunkler Qualitäten in unserm Gebiete Licht machen zu können: »Die Ursache des ganzen Phänomens besteht in beiden Fällen (galvanisches Element und Fundamentalversuch) darin, dass der Sauerstoff grössere chemische Affinität zu Zink hat als zu Cu.« »Das Potential einer isolierten Zinkplatte ist daher ungefähr 1,8 Volt unter dem Potential der Luft.« »Obwohl schon viel darüber geschrieben worden, ist die Sache doch höchst einfach.« Alle diese und noch viele andere Sätze sind falsch.

Bevor wir die Bedeutung der Oberflächenschichten für die Kontaktelektrizität verlassen, sei noch auf eine Thatsache hingewiesen, die man bisher nur durch eine chemische Verwandtschaft sich erklären zu können glaubte, nämlich dass die Oxydationsreihe der Metalle mit der Volta'schen Spannungsreihe übereinstimmt. Sie ist aber nur eine Konsequenz aus dem eingeprägten Potential, denn nehmen wir an, ein O-Atom liege dem Zn an; das Zn hat die Tendenz ein höheres Potential anzunehmen, daher findet in der Luft ein schwacher galvanischer Strom gegen das Zn statt, d. h. das Zn verhält sich wie eine positive Elektrode. Es wird daher elektrolysierend auf O wirken. Was man also bis jetzt als eine chemische Verwandtschaft des Zn-Moleküls zum O-Molekül ansah, entpuppt sich als eine rein physikalische Eigenschaft des Zn oder des Ka, die ihren Molekülen nicht zukommt.

6a. Einfluss der Oberflächenschichten bei der Reibungselektrizität.

Die Kraft, welche die Elektrisierung bewirkt: ist**),

$$(n-1)\ (p_a - p_b)$$

*) Leipzig 1896, Joh. Ambr. Barth.

**) Das thermoelektrische Potential S. 22.

In dieser Formel ist $p_a - p_b$ die Differenz der eingeprägten Potentiale (bezw. die Tendenz dazu) der beiden Körper, die an einander gerieben werden, n dadurch gegeben, dass die Fläche, in welcher sich beide berühren, $\frac{1}{n+1}$ mal so gross, als die gesammte Oberfläche. Ist also die Grösse der Kontaktfläche = a, so ist die gesamte Oberfläche $O = (n + 1)\ a$. Die Kontaktfläche ist als »rauh« zu betrachten. Aus dieser Formel ist sofort ersichtlich, dass durch Wahl von n, also durch entsprechende Versuchsanordnungen, welche n gross machen, sehr hohe Potentiale erzeugt werden können, was ja charakteristisch für die Reibungselektrizität ist, und dass »die geringsten Oberflächenänderungen der geriebenen Körper ihr gegenseitiges Verhalten vollständig ändern können.*) Denn ist z. B. $n < 1$, so kehrt sich sogar die Erscheinung des Sinnes der Elektrisierung um.

Um sich die in der Formel ausgesprochene Wirksamkeit der bei dem Akt der Reibung auftretenden elektrischen Kräfte klar zu machen, denkt man sich aus den Wänden eines Dampfkessels zwei einander gegenüberliegende verschieden grosse Stücke ausgeschnitten und durch einen starren Körper miteinander in Verbindung gebracht. Sei der Flächeninhalt des einen Stückes n mal so gross als der des andern, der Dampfdruck p pr. Flächeneinheit, so wird das grössere Stück hinausgetrieben mit einer Kraft $p\ (n-1)$ und das kleine Stück wird infolge der starren Verbindung dieser Bewegung folgen.

In seiner Abhandlung**): »Ueber ein allgemeines Gesetz der Elektrizitätserregung« sucht Herr Coehn aus dem Worte »Guerickismus«, welches Boltzmann für »Lehre von der statischen Elektrizität« vorgeschlagen, eine Abhängigkeit der Spannungsdifferenz von der Dielektrizitätskonstante abzuleiten. Er kommt zu folgendem Satze: »Stoffe von höherer Dielektrizitätskonstante werden positiv gegen Stoffe von niedrigerer.«

In meiner Abhandlung »Das thermoelektrische Potential« steht S. 22: »Nehmen wir an, die Oberfläche von jedem der beiden Körper A und B sei $n + 1$ mal so gross, als die Fläche, in welcher sie sich berühren, während sie aneinander gerieben werden, so erfolgt ein Verschiebungsfluss in Richtung

*) Wiedemann, Lehre von der Elektrizität I § 237. 1882.

**) Wiedemann, Annalen Bd. 64. S. 217—232. 1898.

A, Luft, B, A durch eine Kraft $(n-t)(p_a-p_b)$; A erscheint als nach der Trennung negativ, B positiv elektrisch. Die Grossen der ein geprägten thermoelektrostatischen Potentiale werden durch die für die Isolatoren ent wickelte Formel bestimmt.« Die letzgemeinte Formel lautet dort: $p = \eta\, m \frac{1 \; a \; T}{K N Ts}$ Darin ist

$\frac{t}{\eta}$ = mechanisches Kraftäquivalent fur 1 Volt.
m = eine für jeden Körper charakterische Grösse, die mit der Dichte wächst.
N = die Zahl der auf der Langeneinheit liegenden Molekule des Körpers, welche also auch mit der Dichte wächst.
a = linearer Ausdehnungskoeffizient,
T = absolute Temperatur,
Ts = Schmelztemperatur und
K = Dielektrizitätskonstante des Körpers.

Angenommen, die letztere gäbe den Ausschlag für den Sinn des Vorzeichens in dem Ausdruck p_a-p_b, d. h. die Variationen der Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Körper seien grösser als die Variationen des Ausdruckes $\eta\, m \frac{a \; T}{N \; Ts}$, so wird derjenige Körper, der die kleinere Dielektrizitätskonstante besitzt, also das grössere p besitzen, also zufolge unseres zitierten Satzes negativ elektrisch werden müssen oder umgekehrt der Körper mit grösserer Dielektrizitätskonstante positiv elektrisch gegen den mit niedrigerer, und man erhielte nur unter den obigen Voraussetzungen den Satz des Herrn Coehn.

Auch das Lehrbuch von Biot vom Jahre 1816 wird von ihm zitiert; merkwürdig, dass er dieses alte Litteraturdenkmal kennt und meine Abhandlung von 1895 nicht. Ich selbst kam auf jenes Lehrbuch durch G. Albrecht's Geschichte der Elektrizität, was ich auch ganz genau angegeben habe.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Anoden für elektrolytische Alkaliprozesse. A. T. Weightmann (The Engineering and Mining Journal 1900. S. 127).

In den ersten Tagen der elektrolytischen Darstellung der Alkalis und des Chlors betrachtete man die ganze Losung des Problems als zusammenhängend mit der Dauer der positiven Elektrode. Die Nachfrage nach Kohle von guter Leitungsfähigkeit war sehr beschränkt, und die grossen Formen, wie sie für die elektrolytischen Zellen gebraucht wurden, wurden nur für experimentelle Zwecke benutzt. Der Preis war demzufolge sehr hoch, bis eine brauchbare Anode dargestellt werden konnte. Man stellte eine grosse Menge Versuche an, die eine Anode liefern sollten, die innerhalb der erforderlichen Grenzen lag, d. h. sie musste erstens gute elektrische Leitungsfähigkeit haben und durfte zweitens durch die Produkte der Elektrolyte nicht angegriffen werden. Die Grenze für die gute Leitungsfähigkeit kann bei den Metallen (einschliesslich Kohle) gezogen werden; da wir aber die zweite Bedingung mit in Berücksichtigung ziehen mussen, werden wir auf Platin und die Metalle dieser Gruppe, ihre Legierungen und Kohle in ihren verschiedenen Formen beschränkt. Das erste wurde als zu teuer angesehen und das letzte als nicht lange genug aushaltend, und man bemühte sich, eine Anode herzustellen, die bei fortgesetztem Gebrauch nicht merklich abgenutzt wurde.

Fritz Gerald (Englisches Patent 1246 von 1890) führte eine Substanz ein, die er »Lithanode« nannte, sie bestand aus Bleidioxyd, das in Platten gepresst und durch einen besonderen Prozess gehärtet wurde. Obgleich Lithanode durch Chlor oder Sauerstoff nicht angegriffen wurde, wurde es sofort zerstört, wenn geringe Quantitäten von Salzsäure zugegen waren. Zu dem gewöhnlich benutzten käuflichen Salz sind jedoch geringe Mengen von Sulfaten zugegen, welche Schwefelsäure an der Anode während der Elektrolyse geben. Diese setzte bei Gegenwart eines löslichen Chlorides Salzsäure in Freiheit, die die Lithanode angreift unter Bildung von Bleichlorid und freiem Chlor:

$$Na_2 SO_4 + 2 H_2O = 2 Na OH + H_2 SO_4 + 2 O$$
$$H_2 SO_4 + 2 Na Cl = Na_2 SO_4 + 2 H Cl$$
$$Pb O_2 + 4 H Cl = Pb Cl_2 + 2 H_2 O + Cl_2$$

Hoepfner (Englisches Patent 9079 von 1891) beanspruchte den Gebrauch von Eisensilicium mit oder ohne Kohle, natürlichem Silicium, Bor, Wolfram und ihren Wirkungen mit Eisen mit oder ohne Kohle. Liveing (Englische Patente 3743 und 3744 von 1893) glüht Kohle in einem Strome von Chlor. Parker und Robinson (Englisches Patent 6007 von 1892) nahmen ein Patent auf den Gebrauch der Phosphide des Chroms. Keine dieser Anoden wurden jedoch dauernd angewendet. Erst als die Gründe für

die Zerstörung der Kohle studiert wurden, konnten die notwendigen Verbesserungen gefunden werden.

Wenn eine Kohlenplatte in eine Losung von reiner Salzsäure gestellt wird, sodass sich nur Chlor an der Anode entwickeln kann, dann bemerkt man nur eine sehr geringe Zerstorung derselben. Wenn man andrerseits dieselbe Platte als Anode in eine Lösung von reiner Schwefelsäure stellt, dass nur Sauerstoff entwickelt werden kann, so nimmt die Kohle ganz betrachtlich ab; der grössere Teil fällt als schwarzer Schlamm nieder, etwas geht mit Sauerstoff als Kohlensäure fort, und noch etwas verbindet sich mit den andern Elementen zu organischen Verbindungen, die von Bartoli & Papasogli (Journal of the Chemical Society, 1883 p. 592) untersucht wurden. Sie fanden Verbindungen von den Formeln $C_{11} H_6 O_9$, $C_{18} H_6 O_{13}$, $C_{10} H_8 O_8$.

Coehn veroffentlichte in der »Zeitschrift für Elektrochemie« die Resultate seiner Untersuchungen über die Reaktionen der Kohle, wenn sie als Anode in einer Sauerstoff entwickelnden Lösung benutzt wurde.

Man sah schliesslich die Zerstörung der Kohle als notwendiges Uebel an und bemühte sich, sie so billig als möglich darzustellen, um die Kosten für die Erneuerung auf ein Minimum zurückzuführen. Die Methode von Holland und Richardson wurde schliesslich von der Elektrochemischen Gesellschaft von Th. Heleur, Lancashire angenommen. Man nahm rohe Blöcke von Retortenkohle, deren eine Seite oberflächlich geebnet wurde, und höhlte eine Rinne in diese Seite. Man stellte sie mit den Rücken gegeneinander und goss einen Kern von Blei in die Mitte. Jedes Stück Kohle stand mit dem andern durch das Blei in elektrischer Verbindung. Dann wurden sie von allem überflüssigen Blei befreit, und die Oberflachen des Metalls werden durch isolierenden Lack vor der chemischen Wirkung geschützt. Wenn die Kohlenblöcke verbraucht waren, wurde das Blei ausgeschmolzen und wieder benutzt. Eine etwas einfachere Methode wurde von Connas eingeführt und von der Parent Electrolytic Company at Farnworth, Lancashire, benutzt.

Man hatte erkannt, dass die Zersiorung der Anode hauptsächlich durch die Sauerstoffentwicklung bedingt wurde, und es war daher notig, die Sauerstoff liefernde Verbindung zu verringern.

Die Zerstorung der Anode ändert sich mit der procentischen Zusammensetzung der aus Chlor und Sauerstoff bestehenden Gasmischung.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Stromdichte, denn je niedriger dieselbe ist, um so weniger schnell wird die Anode zerstört. Auch muss der Strom gleichmässig über die Oberfläche verteilt werden, um die schnelle Vernichtung zu verhindern.

Graphitanoden und Kohle, die mit Grapbit überzogen wurde, sind mit Erfolg benutzt worden. Der Castner-Kellner-Prozess benutzt eine Kohle, deren Oberfläche man herstellte, indem man gewöhnliche Kohle in Kohlenstaub lagerte und einen Strom von 300—50 Ampère durch die Kohle gehen liess, bis sie zur Weissglut erhitzt wurde; dann liess man sie langsam abkühlen.

Da man die Gesetze, die die Zerstörung der Kohlenanoden bedingen, wenig kennt, ist es am besten, sie zur Erprobung einem Strom, wie er in der Praxis benutzt wird, auszusetzen.

Zu diesem Zwecke hängt man Kohlenstäbe in ein Gefäss, das eine 10 %ige Lösung von Schwefelsäure enthalt. Als negative Elektrode benutzt man einen Bleicylinder, der von sämtlichen Kohlenstücken gleich weit entfernt sein muss. Dann lässt man 10—12 Stunden einen Strom hindurchgehen. Die Kohlen, die am wenigsten an Gewicht verlieren, sind für die Praxis am geeignetsten.

Anwendung des Platins.

Dem Gebrauch des Platins stellte sich der grosse Kostenpunkt entgegen, aber es hat den Vorteil, nur wenig, und mit 10% Iridium legiert gar nicht angegriffen zu werden. Man versuchte zur Verbilligung, Platin auf Kupfer niederzuschlagen, aber da die Metalle sich in krystallinischer Form abscheiden, war der Platinüberzug porös und schützte das darunterliegende Kupfer nicht.

Heraeus gebrauchte Platincylinder, die mit Blei gefüllt und durch dünne Platindrähte verbunden waren. Le Sueur hat eine Platiniridium-Elektrode mit einigem Erfolg eingeführt. Sie haben die Vorteile der gleichmässigen Verteilung des Stromes bei einem minimalen Verbrauch von Platin.

Die Platin-Elektroden werden fast ausschliesslich bei der Herstellung des Kaliumchlorates benutzt.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Negative Elektrode für galvanische Elemente. — Henri de Rufs de Lavison in Paris. — D. R. P. 109845.

Die negative Elektrode besteht aus einem Behälter aus feinmaschigem Kupfergewebe *k*, der von einem als Schutzhülle dienenden weitmaschigen Metallgewebe *e* umgeben ist. Durch ein Rohr *b* wird in den vom Kupfergewebe *k* umschlossenen Raum heisse Luft eingeleitet, die das Gewebe durchsetzt und in dessen Maschen durch Kapillarwirkung festgehalten wird. Der an der negativen Elektrode auftretende Wasserstoff wird durch den in der heissen Luft enthaltenen Sauerstoff gebunden und dadurch die Depolarisation des Elements durch Wasserstoff vermieden. Beim Einführen der heissen Luft in die negative Elektrode wird diese aufgebläht und dadurch ein Teil des zwischen der negativen und

positiven Elektrode befindlichen Elektrolyten verdrängt. Infolge des Verbrauchs der heissen Luft durch den Wasserstoff fallen bald darauf die Behälterwände wieder

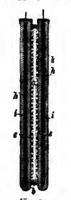


Fig. 70.

ein und ermöglichen so das Zuströmen neuer Erregerflüssigkeit zwischen die Elektroden. Die positive Elektrode besteht aus einem im Elektrolyten löslichen Metall und ist von Pergamentpapier *h* und einem Asbestgewebe *i* umgeben.

Trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden. — v. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren, Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 109881. (Zusatz zum Patente 107725.)

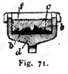


Fig. 71.

Der durch Patent 107725 geschützte trogförmige Masseträger *d* ist aus nicht leitendem Stoff hergestellt. Der in diesen eingelegte Stromleiter *b* ist so angeordnet, dass der elektrische Strom gezwungen ist, nur durch die wirksame Masse *c* zu gehen. Die Querrippen des Trägers werden aus einzelnen Stäben *f* gebildet, welche mit ihren Enden, die etwas ausgeschnitten sind, über die Ränder des Troges greifen.

Verfahren zur Darstellung eines neuen Oxydationsmittels aus Persulfosäure. — Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 110249. (Zusatz zum Patente 105857.)

Das neue Oxydationsmittel, das durch die Eigenschaft charakterisiert ist, Anilin in neutraler Lösung direkt zu Nitrosobenzol zu oxydieren, wird dem Hauptpatent gemäss durch Behandeln von Persulfaten mit kalten und starken Mineralsäuren dargestellt. Nach dem Zusatz unterwirft man an Stelle der Persulfate die durch Elektrolyse der Schwefelsäure entstehende freie Persulfosäure der Einwirkung von Schwefelsäure.

Am einfachsten kann man dies bewirken, indem man das bei der Elektrolyse entstandene Gemisch von freier Sulfosäure und überschüssiger Schwefelsäure in der Kälte stehen lässt, bis eine neutralisierte und mit Anilin versetzte Probe die Abwesenheit von unveränderter Persulfosäure durch Ausbleiben einer braunen Färbung bezw. Fällung anzeigt.

Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkalimetall. — Charles Ernest Acker in East Orange, Essex, V. St. A. — D. R. P. 110548.

Eine Legierung von gewünschtem Alkali- bezw. Leichtmetallgehalt soll dadurch hergestellt werden, dass bei der Vorüberführung des als Kathode dienenden geschmolzenen Schwermetalls an den Anoden dieses Schwermetall derart geführt wird, dass die auf der horizontalen Oberfläche infolge der elektrolytischen Wirkung gebildete Legierung sofort nach ihrer Entstehung weg- und in einen mit dem Elektrolysierungsraum kommunizierenden Raum geführt wird, wo das alkalireichere Metall sich über dem schwereren, alkaliärmeren Metall infolge des verschiedenen spezifischen Gewichtes überschichten wird, derart, dass dieses schwerere Metall in den kommunizierenden Schwermetallraum des Zersetzungsbehälters zurückwirken kann, um alsdann wieder an die wirksame Oberfläche der Kathode geführt werden zu können. Sorgt man nun dafür, dass in dem Elektrolysierungsraum die geschmolzene Schicht des zu zersetzenden Leichtmetallsalzes und die darunter befindliche Schicht des geschmolzenen Schwermetalls durch entsprechende Zuführung beider Materialien möglichst gleich hoch bleiben, und dass in dem mit dem Zersetzungsraum kommunizierenden Schichtungsraum an entsprechender Höhe ein Ueberlauf angeordnet wird, so erreicht man, dass auch in dem Schichtungsraum in dieser Höhe des Ueberlaufs sich eine Legierung von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, also auch gleichem Leichtmetallgehalt befinden und hier abfliessen wird, weil der Flüssigkeitsdruck in diesem Schichtungsraum dem, wie soeben erläutert, in dem Zersetzungsraum zweckmässig gleichmässig gehaltenen Flüssigkeitsdruck entsprechen muss.

Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen. — Gustav Brandt in Leipzig. — D. R. P. 110614.

Der Erhitzungswiderstand besteht aus einem langen, breiten und dünnen, eventuell gelochten Kohlenband. Durch diese Form soll gegenüber den sonst angewandten Rundstäben oder Röhren durch eine möglichst grosse Oberfläche bei demselben Querschnittsverhältnis zur Stromstärke die grösste Wärmewirkung erzielt werden.

Verfahren und Vorrichtung zum Gerben von Häuten mit Hilfe des elektrischen Stromes. — N. P. Andersen und J. K. Westengaard in Kopenhagen und H. Zerener in Berlin. — D. R. P. 110771.

Die zu gerbenden Häute sind an einem drehbaren Gestell senkrecht zur Drehungsachse des Gestelles aufgehängt. Um Störungen in der Bewegung der Zonen bei senkrecht gegen die Hautfläche gerichteten elektrischen Strömen zu vermeiden, werden die Häute kontinuierlich gedreht.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik. Für das Jahr 1899. XLV. oder Neue Folge XXX. Jahrgang. Mit 281 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 24.—.

Der Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie stellt eines der wertvollsten Kompendien dieses Gebietes dar; der Technologe, dem die gesamte so ausgedehnte Litteratur zu verfolgen immer mehr unmöglich wird, findet in demselben die wichtigsten Ergebnisse von Jahr zu Jahr nach Gebieten geordnet, systematisch zusammengestellt. Dadurch wird ihm die Kenntnisnahme von allen Fortschritten der einzelnen Zweige der chemischen Technologie sehr erleichtert, und es ist deshalb kein Wunder, dass das Erscheinen der neuen Jahrgänge dieses Werkes stets mit Sehnsucht erwartet wird. Der vorliegende 45. Jahrgang schliesst sich den vorhergegangenen in altbewährter Weise an, es ist in ihm die so riesige Litteratur des In- und Auslandes in umfangreichster Weise berücksichtigt. In kurzen und doch genügend ausführlichen Referaten ist alles Wissenswerte wiedergegeben, und es gewährt dieser Band demnach eine vollständige Uebersicht über all das, was auf dem Gebiete der chemischen Technologie im Jahre 1899 geleistet worden ist. Er sei unseren Lesern bestens empfohlen, umsomehr, als die ganze dritte Gruppe ausschliesslich von unserem Spezialgebiet, der Elektrochemie, handelt.

Vogel, Prof. Dr. J. H. Das Acetylen. Wesen und Bedeutung desselben als Beleuchtungsmittel. Halle a. S. 1900. Verlag von Karl Marhold.

Heinke, Dr. C. Handbuch der Elektrotechnik. Vierter Band Niethammer: Ein- und Mehr-Phasen-Wechselstrom-Erzeuger. Mit 656 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von S. Hirzel. Preis gebunden M. 18.—.

Von dem gross angelegten Werke, das nach vollständigem Erscheinen elf Bände umfassen wird, liegt der vierte vollendet vor. Derselbe behandelt, verfasst von Oberingenieur Dr. Fritz Niethammer, das wichtige Gebiet der Wechselstromerzeuger. Der Verfasser hat hierbei das so zerstreute Material, das die Litteratur darbietet, mit grossem Fleisse gesammelt und die praktischen Erfahrungen bei Konstruktion und Anwendung der Wechselstromerzeuger in reichstem Masse verwendet. Zahlreiche Illustrationen, viele Konstruktionszeichnungen, Kurven und Diagramme und mathematische Ableitungen erleichtern ein tieferes Eingehen in die Materie in jeder Hinsicht. Wir empfehlen das schön ausgestattete Werk unsern Lesern aufs beste.

Jahrbuch der Chemie. Bericht über die wichtigsten Fortschritte der reinen und angewandten Chemie. Herausgegeben von **Richard Meyer**, Braunschweig. IX. Jahrgang, 1899 Braunschweig 1900. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geh. M. 15.—.

Wie in früheren Jahren, so wird auch in diesem das Erscheinen des neuen Jahrganges des vorliegenden Werkes mit Freuden begrüsst werden. Enthält derselbe doch in der althewährten Anordnung und bearbeitet von hervorragenden Mitarbeitern eine ebenso vollständige wie eingehende Darstellung der Leistungen auf dem Gebiete der Chemie im Jahre 1899. Diese Mitarbeiter sind dieselben geblieben, wie in früheren Jahren, bis auf Herrn Seubert, an dessen Stelle Herr W. Muthmann in München getreten ist, um das Kapitel »Anorganische Chemie« zu bearbeiten, dessen Anordnung aber hierdurch keine Aenderung erfahren hat. Indem wir unsere Leser auf das Erscheinen des neuen Bandes aufmerksam machen, empfehlen wir Ihnen dessen Anschaffung aufs beste.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12i. B. 25127. Apparat zur Erzeugung von Sauerstoff oder anderen Gasen. — Frederick Brown, Holborn, Grfsch. Middlesex, u. Frederick Joseph Stedman, Surrey Lane, Battersea, Grfsch. Surrey; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstr. 42.

Kl. 12l. F. 12727. Verfahren zur Darstellung von Nitriten. — Gebr. Flick, Opladen b. Köln.

Kl. 12h. C. 8284. Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. — Henry Carmichael, 12 Perl Street, Boston, Mass., V. St. A.; Vertr.: Dr. L. Sell, Berlin, Dorotheenstr. 22.

Kl. 12l. S. 12318. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chimique »Volta«, Genf, Schweiz; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 12l. G. 13956. Verfahren zur Darstellung von Kaliumbikarbonat. — Dr. M. Goldschmidt, Charlottenburg, Carmerstr. 1.

Kl. 12n. B. 26169. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt. — Dr. Emil Bronnert, Niedermorschweiler i. E., Kreis Mülhausen, Dr. Max Fremery u. Johann Urban, Oberbruch, Reg.-Bez. Aachen.

Kl. 21a. S. 13342. Empfangsapparat für Funkentelegraphie. — Dr. Adolf Slaby, Charlottenburg, Sophienstr. 4, und Georg Graf von Arco, Berlin, Cuxhavenerstr. 2.

Kl. 21b. H. 23584. Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Blei-Sammelbatterien erheblich zu steigern. — Dr. C. Heim, Hannover, An der Christuskirche 11.

Kl. 21h. M. 16527. Negative Elektrode für elektrische Sammler. — Adolph Müller, Hagen i. W.

Kl. 21a. A. 7143. Verfahren zum selbstthätigen Schliessen des Stromkreises eines zum Anrufen dienenden Magnetinduktors während einer bestimmten Zeit. — Aktiengesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, Berlin, Bülowstr. 67.

Kl. 21f. B. 25617. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 40a. S. 11529. Behandlung von Schwefelerzen. — James Swinburne, London; Vertr.: F. C. Glaser u. L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 12h. B. 24602. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Sohne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12q. B. 26751. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Sohne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. R. 13 665. Selbsttätige Anlassvorrichtung für Elektrolytlampen. — Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 30.

Kl. 21h. E. 6165. Oeldichte Stromzuführungsvorrichtung für elektrische Heizkörper. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. R. 13 848. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 13 814. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 14 231. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21f. R. 14 384. Verfahren zur Zündung von Leitern zweiter Klasse; Zus. z. Anm. R. 14 231. — Carl Raah, Kaiserslautern.

Kl. 21e. S. 13 137. Blitzableiter mit staubdicht in einer Röhre eingeschlossenen Kohle-Elektroden. — Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 25 987. Elektrische Lampe mit Leitern zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21e. C. 8666. Verfahren zur Herstellung von Kabeln mit Luftisolation. — Dr. Cassirer & Co., Kabel- & Gummiwerke, Charlottenburg, Keplerstrasse 5/6.

Kl. 21f. B. 26 166. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit langem Lichtbogen. — Hugo Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 21f. V. 3339. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen oder ähnlichen Glühkörpers, bei welcher der Glühkörper nicht auf seiner ganzen Länge gleichzeitig, sondern von einem Ende zum andern fortschreitend erhitzt wird. — „Voltohm" Elektricitäts-Gesellschaft, A. G., München, Schillerstrasse 28.

Kl. 21f. C. 8427. Bogenlampe. Frédéric Georges Chagnaud, Paris; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 21f. R. 12 947. Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht. — Ewald Rasch, Potsdam, Neue Königstr. 30.

Kl. 21a. S. 13 431. Fernsprechanlage mit direkt geschalteten Mikrophonen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21a. S. 13648. Empfangsapparat für Funkentelegraphie mit gemeinsamer Stromquelle im Morse- und Fritterkreise. — Dr. Adolf Slaby, Charlottenburg, Sophienstr. 4, u. Georg Graf von Arco, Berlin, Cuxhavenerstr. 2.

Kl. 40a. D. 10 207. Elektrischer Lichtbogenofen. — Deutsche Gold- u. Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler, Frankfurt a. M.

Kl. 48a. R. 13 795. Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. — Josef Rieder, Leipzig, Rauftsche Gasse 11.

Kl. 48a. D. 9834. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. — Emile Louis Dessolle, Epinay sur Seine; Vertr.: Eduard Franke, Berlin, Luisenstr. 31.

Kl. 48h. D. 10 006. Verfahren zum Vereinigen von Kupfer oder Kupferlegierungen mit einem anderen Metall. — Wilhelm Dame, Berlin, Luisenstr. 14.

Erteilungen.

Kl. 12d. 113939. Scheidevorrichtung. — L. Kaufmann, Aachen, Roermonderstr. 9.

Kl. 12f. 114738. Vorrichtung zur selbsttätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten. — Dr. L. E. O. de Visser, Schiedam; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 12i. 114 739. Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbsttätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — M. Haas, Aue i. S., Bahnhofstr., u. Dr. F. Oettel, Radebeul b. Dresden, Bismarckstr. 3.

Kl. 12k. 115 249. Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Chlorammonium und Magnesia. — Dr. P. Naef, New York 15, 3rd Avenue, New Brighton; Vertr.: J. P. Schmidt, Berlin, Charitéstr. 6.

Kl. 12l. 115250. Verfahren zur Darstellung von Sulfaten und Chlor aus Chloriden. — Dr. A. Clemm, Mannheim.

Kl. 21f. 114 939. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen. — Siemens & Halske, Electric Company of Amerika, Chicago; Vertr.: A. du Bois-Reymond u. Max Wagner, Berlin, Schiffbauerdamm 29a.

Kl. 21g. 115 135. Verfahren zur Herstellung isolierter Eisenbleche für elektromagnetische Zwecke, sowie papierüberzogener Bleche überhaupt. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21a. 115 203. Verfahren zur Fernübertragung von graphischen Zeichen mittels Selenzellen. — Dr. Fr. Silberstein, Wien, A. Pollák, Szentes, u. J. Virág, Budapest; Vertr.: R. Deissler, J. Maemecke u. Fr. Deissler, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21h. 115336. Elektricitätssammler. — J. Skwirsky, Warschau; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstrasse 27/28.

Kl. 21h. 115367. Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — H. Leitner, London; Vertr.: F. C. Glaser und L. Glaser, Berlin, Lindenstr. 80.

Kl. 21h. 114905. Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — E. W. Jungner, Stockholm; Vertr.: E. Schmatolla, Berlin, Kanonierstr. 26a.

Kl. 21b. 115006. Sammlerelektrode; Zus. z. Pat. 104243. — Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke A. G. vorm. W. A. Boese & Co., Berlin, Köpenickerstr. 154.

Kl. 21e. 115 301. Verfahren und Einrichtung zur Anzeige des elektrischen Verbrauchs. — H. Heimann, Berlin, Neue Wilhelmstr. 13.

Kl. 21f. 115 279. Elektrische Glühlampe. — L. de Somzée, Brüssel, Rue de Palais 22; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Kl. 21f. 115 296. Vorrichtung zum Erhitzen von Elektrolytglühkörpern durch an die Elektroden des Betriebsstromes angelegte elektrische Heizkörper und zum selbsttätigen Ausschalten derselben. — R. Adam, Berlin, Goebenstr. 7.

Kl. 21c. 114 780. Blitzableiter für elektrische Leitungen mit magnetischer Funkenlöschung. — M. Stobrawa, Köln, Maybachstr. 10.

Kl. 21h. 114 740. Galvanisches Element. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg, Zähringerstr. 28.

Kl. 21f. 140 136. Aus Deckel und Mantel bestehende Glühlampenfassung, bei welcher die Verbindung zwischen Deckel and Mantel durch Bajonettverschluss hergestellt ist. August Grashoff, Lüdenscheid.

Kl. 21g. 115298. Elektrisches Schaltgetriebe. — J. Prigge, München, Landsbergerstr. 67.

Kl. 40a. 114999. Verfahren zur Metallgewinnung. — Ferrum, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Berlin, Potsdamerstr. 134a.

Kl. 40a. 115013. Amalgamiervorrichtung. — L. Lagarrigue, Paris; Vertr.: Maximilian Mintz, Berlin, Unter den Linden 11.

Kl. 40a. 115014. Verfahren zur Darstellung von metallischem Silber aus Halogensilber. — Dr. R. Escales, München, Wilhelmstr. 9a.

Kl. 40a. 115015. Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlich vorkommenden Carnallits für die elektrolytische Herstellung von Magnesium und Chlor — Aluminium- u. Magnesium-Fabrik, Hemelingen.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21f. 137194. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Kontakt neben dem Traggriff so angeordnet ist, dass durch das Tragen die Lampe in Funktion tritt. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137195. Transportabler elektrischer Lichtapparat, welcher durch einen verschiebbaren Griff automatisch in Funktion tritt. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137196. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Griff beim Tragen als Kontakt dient. Theodor Bergmann, Gaggenau.

Kl. 21f. 137345. Transportabler elektrischer Lichtapparat, dessen Kontaktfeder beim Ergreifen resp. Tragen des Apparates in Wirkung tritt. Theodor Bergemann, Gaggenau.

Kl. 21b. 137320. Galvanische Kippbatterie mit bei Nichtgebrauch von ihren bezüglichen Elektroden und unter sich getrennt gehaltenen Elektrolyten. Carl Klose jr., Berlin, Alte Jakobstr. 54.

Kl. 21b. 137369. Aus sich kreuzenden Stäben bestehendes Isoliergitter zum Trennen der Platten in Akkumulatorelementen. Baeumcher & Co., Dresden.

Kl. 21c. 136483. Für elektrische Leitungen dienendes Isolationsrohr aus Hartgummi mit Metallmantel. Carl Schmidt, Düsseldorf, Wagnerstr. 35.

Kl. 21. 137306. Elektrodenstab für Akkumulatoren mit spiralförmig schräg zur Achse gewundenen Streifen zur Aufnahme der wirksamen Masse. Paul Schaefer, Bromberg, Bahnhofstr. 19.

Kl. 21. 137379. Emaillewiderstände, welche aus einzelnen neben einander auf Stangen aufgereihten Elementen bestehen. Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy, Berlin.

Kl. 21c. 138178. Schutzröhren für elektrische Zwecke mit kantigem Querschnitt. Greiner & Co., Bischofsgrün, und Georg Sittig, Hannover, Odeonstr. 3.

Kl. 40. 137419. Kessel zum Läutern und Entsilbern von Blei, mit hydraulischem Presskolben als Träger des Kessels nebst Feuerung, mit oberer Plattform für den Arbeiter, seitlichen Einfüllthüren und Dampfdüse, sowie Ablassstutzen. Stephan Tredinnick u. Adolph Wetzstein, Butte Montana; Vertr.: B. Brockhues, Köln.

Kl. 12i. 140277. Wasserkühlvorrichtung für nicht geerdete Pole an Ozon-Apparaten, gekennzeichnet durch einen um eine Achse drehbaren Behälter mit zwei derart getrennt isolierten Abteilungen, dass die mit Wasser zu füllende Abteilung nicht mit dem Ozon-Apparat, während die das Wasser zu diesem führende nicht mit der Erde in Verbindung tritt. Siemens & Halske, Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 12h. 139969. Apparat zur Elektrolyse von Alkalichloriden mit schrägliegenden, jalousieartigen Katboden, deren obere Fläche mit einem für den elektrischen Strom und den Elektrolyten undurchlässigen Material bedeckt ist. Dr. Carl Kellner, Wien; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Theodor Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21b. 140307. Einbau für galvanische Elemente mit die ringförmige Zinkelektrode von der negativen Elektrode trennenden, an einem Deckel befestigten Glasröhren. Arthur von Terplts, Berlin, Bülowstrasse 57.

Kl. 21b. 140350. Durch ein angelötetes Platinplättchen vor der Oxydation geschützter Stromableiter für Accumulatoren. Oskar Behrend, Frankfurt a. M., Unterlindau 67.

Kl. 21b. 140386. Für Polklemmen von Sammlerplatten bestimmte Unterlagscheibe mit zu Oelrinnen ausgestalteter Oberfläche. Fritz Lux jun., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 21f. 139476. Glühlichtbirne aus ringförmig gewelltem Glase, dessen wellenförmige Ringe entweder glatt oder in der Querrichtung wieder gewellt sind. Rheinische Glashütten-Aktien-Gesellschaft, Köln-Ehrenfeld.

Kl. 21f. 139482. Doppelbogenlampe mit aus der Stangenebene nach verschiedenen Seiten versetzten Kohlen. Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21b. 139459. Elektrische, mit Drahteinlagen versehene Asbest-Halsunterlagen mit Schnurzuleitung. Dr. A. Kötz, Göttingen.

Kl. 21b. 139721. Elementglas mit erweiterter Mündung und Absatz in der Wandung zur Auflage eines flachen Verschlussdeckels ohne besondere Befestigungs-Einrichtungen. F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Kl. 21b. 139786. Batteriespind für transportable Accumulatorkästen, mit einer an der Innenseite der Thür befindlichen, elastisch nachgiebigen Festhaltevorrichtung für die Batteriekästen. Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke-Actiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21b. 140018. Holzerne Accumulatorzelle mit überstehenden Zinken. Accumulatoren- und Elektricitäts-Werke-Actiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co., Berlin.

Kl. 21f. 140303. Kurzschlusskontakt für Bogenlampen, gekennzeichnet durch einen federnden, doppelseitigen Kohlenkontakt, der die aus Metall bestehenden Hauptkontakte gegen Funkenbildung schützt. Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21f. 140304. Kurzschlusskontakt für Bogenlampen nach Gebrauchsmuster 140303, gekennzeichnet durch einen federnden, nachgiebigen Kohlenkontakt. Körting & Mathiesen, Leutzsch-Leipzig.

Kl. 21h. 139875. Glühofen für wissenschaftliche Versuchszwecke, in welchem sich durch Verlegung der Heizdrähte in die Wandung des Heizkörpers mittels des elektrischen Stromes dauernd eine Wärme von 1500 Grad Celsius erzeugen lässt. Erste Thüringische Griffelfabrik Mohr & Loehrs, Rudolstadt.

Kl. 21g. 139809. Für elektrische Apparate bestimmter Anker, der zur Verminderung seines Gewichtes und des Luftwiderstandes perforiert ist. F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Kl. 21f. 139957. Vorrichtung an Bogenlampen, durch die von zwei conachsialen Wellen aus ein Kohlenstab durch Triebling, Zahnstange nebst Schlitten einerseits und durch Schraube, Schraubenrad nebst Kohlenstabklemme andererseits in zwei zur Stabachse senkrechten Richtungen verstellbar ist. Carl Zeiss, Jena.

Kl. 21f. 140035. Elektrische Glühlampe in Form einer Laterne. E. A. Krüger & Friedaberg, Berlin.

Kl. 21f. 139851. Schutzkorb aus verzinntem Runddraht für elektrische Glühlampen zum direkten Befestigen an der Fassung, bei welchem die eine obere Hälfte aufgeklappt werden kann. Otto & Geyer, Döbeln i. S.

Kl. 21f. 139768. Kompensationsspule für Bogenlampen, bestehend in einer Magnetwicklung, deren Stromstärke nur von der Netzspannung abhängt. Albert Kreuzer, Berlin, Gerhardstr. 7.

Kl. 21f. 139777. Als Verbindungsring für die obere und untere Fassungshülse ausgebildeter Fassungshalter an elektrischen Beleuchtungskörpern. Bayerische Elektrizitätsgesellschaft Helios, München.

Kl. 21. 139679. Telephonautomat mit ausschaltbarem Registrierapparat. Gebr. Schiodler, Berlin.

Dr. Alb. Lessing, Nürnberg,

Fabrik galvanischer Kohlen,

empfiehlt als Spezialität·

Kohlen-Elektroden in allen Grössen für elektrochemische Werke.

Beleuchtungskohlen, Trockenelemente.

Für **elektrochemische Zwecke** vorzüglich geeignete

Dampfdynamo-Maschine

preiswert zu verkaufen, Fabrikat Sehwartzkopff, Zwillingsdampfmaschine. Leistung der Dynamo 500 Ampères hei 65 his 70 Volt.

Für elektroehemische Fabriken, Bleichereien etc. bietet sieh hier ein wirklich seltener Gelegenheitskauf.

Angebote suh **E. Z. 629** Expedition dieser Zeitschrift.

---

1 Gleichstrom-Nebenschluss-Dynamo

für 150 Volt und 1000 Ampères, 330 Touren, nur kurze Zeit im Betriebe gewesen, sehr gut erhalten, besonders geeignet für Elektrolyse pp., ist preiswert sofort abzugeben.

Offerten unter E. Z. 625 an die Exped. dieser Zeitsehrift.

Motor-Verkauf.

Einen neuen elektrischen 60pferd. **Synehron-Zweiphasen-Motor** für Hochspannung von 2000 Volt mit allem Zubehor als: Spannschlitten, Schalter, Zähler. Anlasswiderstand etc. hat preiswert abzugebeo

Spinnerei Cossmannsdorf

Gesellschaft mit hesehräokter Haftung

Franz Dietel.





W. Holzapfel & Hilgers,

BERLIN SO., Köpenickerstrasse 33a.

Man verlange Preisliste von

leeren Bleigittern, Rahmen für Masseplatten, Oberflächenplatten, Glaskästen mit Innenrippen.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. **Heft 10.** **1. Januar 1901.**

DIE TESLA-DEWAR-FLEMMINGSCHEN VERSUCHE ÜBER WIDERSTANDVERMINDERUNG DURCH KÄLTE UND DEREN THEORETISCHE PRÜFUNG.

Von *Rudolf Mewes.*

Schon seit einigen Jahren haben Dewar und Flemming, sowie auch andere Physiker durch Versuche festgestellt, dass der elektrische Widerstand mit sinkender Temperatur sehr stark abnimmt. Diese sicher festgestellte Thatsache hat Nikola Tesla nach den neuesten Berichten für die elektrische Kraftübertragung nutzbar zu machen gesucht; den für die Stromleitung dienenden Draht bettet er in einen endlosen, mit Wasser und Sägespänen gefüllten Doppelschlauch, dessen ringförmigen Hohlraum er mit bis auf die Siedetemperatur des Wasserstoffs, also bis ungefähr 235° Celsius abgekühlten Wasserstoffdämpfen füllt, sodass das Gemisch aus Wasser und Sägespänen zu einer festen Masse erstarrt und schliesslich zugleich mit dem Leitungsdraht eine unter 200° C. liegende Temperatur annimmt. Hierdurch soll, wie amerikanische Journale berichten, erreicht werden, dass bei der elektrischen Kraftübertragung nur ein Verlust von noch nicht einem Prozent eintritt. Es dürfte sich lohnen, auf diesen Gegenstand nach den neuesten theoretischen Ergebnissen der Elektro- und Kühl-Technik einzugehen.

Die Dewarschen Versuche bilden die Grundlage des Teslaschen Projektes; ich lasse daher zunächst die wichtigsten Stellen aus dem von mir für die »Zeitschrift für flüssige und komprimierte Gase« (II. Jahrg. H. 120) angefertigten Bericht über die Dewarschen Arbeiten (Proceedings of the Royal Society, Vol. 64) folgen. Bei den Untersuchungen Dewars über »Der Siedepunkt und die Dichte flüssigen Wasserstoffs« wurde nämlich ein Widerstandsthermometer aus feinem Platindraht benutzt, das bei den verschiedenen Temperaturen die folgenden Widerstände hatte:

Temperatur:	Widerstand:
+ 99,1° C.	7,337 Ohm.
+ 75,3 »	6,859 »
+ 51,4 »	6,388 »
+ 25,7 »	5,857 »
+ 0,7 »	5,338 »
78,2 »	3,687
— 182,6 »	1,398 »
193,9 »	1,136 »
214,0 »	0,690 »

Der Nullpunkt des Thermometers in Platingraden war 263,27°. Hamilton Dickson stellte in der Arbeit »Die Reduktion des Platinthermometers auf normale Lufttemperatur« folgende Formel auf:

$$(R + 43{,}958933)^2 = 2{,}03596488\,(t + 1193{,}1460),$$

welche die Beziehung zwischen dem Widerstand und der Temperatur in Centigraden ausdrückt. Dieser Ausdruck ergiebt für den Bereich von über 300° C. nur einen wahrscheinlichen Fehler von 0,16° C. Wenn man dies Thermometer in siedenden Wasser-

stoff taucht, so wird der Widerstand gleich 0,129 Ohm und behält diesen Wert dauernd. Nach der Formel von Dickson entspricht diesem Widerstande eine Temperatur von — 238,4° C. Wenn man den Widerstand gleich o annimmt, so wird die durch das Thermometer angezeigte Temperatur — 244° C. Man würde also, wenn man den Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs bis auf diesen Grenzwert erniedrigen könnte, das Platin in einen Zustand versetzen, in welchem es überhaupt keinen Widerstand besitzt und ein vollkommener Leiter wird. Nun haben wir alle Ursache zu glauben, dass Wasserstoff ebenso wie andere Flussigkeiten bei einer um so niedrigeren Temperatur siedet, je niedriger der Druck ist. Es fragt sich nun, wie niedrig wir diese Temperatur in der Praxis annehmen können. Zu diesem Behufe hat Dewar aus dem Siedepunkt und dem kritischen Punkt eine Näherungsformel gebildet, mit deren Hilfe sich

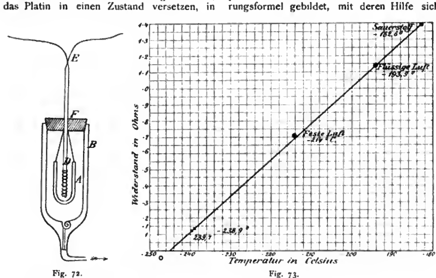


Fig. 72. Fig. 73.

die Spannung berechnen lasst. Wir nehmen den Siedepunkt zu 35° (absolut), den kritischen Punkt zu 52° (absolut) und die Spannung beim kritischen Punkte zu 19,4 Atmospharen an; dann folgt als erste Näherungsformel

$$\log p = 6{,}8218 \quad \frac{137{,}9}{T} \text{ mm}, \qquad (1),$$

während, wie unten noch angegeben werden soll, aus den molekularen Verdampfungswärmen und dem entsprechenden Siedepunkt die Formel

$$\log p = 7{,}2428 - \frac{152{,}7}{T} \text{ mm} \qquad (2)$$

folgt.

Die Formel (1) giebt bei einer Spannung von 25 mm als Siedepunkt 25,4° (absolut), während aus der (2.) Formel 26,1° (absolut) dafur folgt. Der Siedepunkt bei 25 mm Spannung liegt also etwa 10° unter dem Siedepunkt bei einer Atmosphare.

Die Versuche, welche Dewar mit dem hier abgebildeten Apparat (Fig. 72) angestellt hat, wurden durch verschiedene Umstände gestört und sind daher mit Fehlerquellen behaftet. Der Gang der Versuche war folgender. Der flüssige Wasserstoff wurde in dem Gefäss A gesammelt, das in dem grösseren Kessel B hing. Das Widerstandsthermometer D ging durch den Kork F und führte zu den Leitungen E, während die untere Oeffnung zur Luftpumpe führte. Durch diese wurde der Dampf des siedenden Wasserstoffs durch Spiralröhren hindurch abgesaugt und so unter gleichzeitiger Kühlung und Druckverminderung der Wert des Widerstandes abgelesen. Die erhaltenen Beobachtungen sind in dem nachfolgenden Diagramm (Fig. 73) enthalten, in welchem die in Ohm angegebenen Widerstände als Ordinaten und die Temperaturen des Platinthermometers auf Centigrade umgerechnet, als Abscissen abgetragen worden sind.

Die oben erwähnte Spannungsformel (2) hat Dewar bei seinen Untersuchungen über die Erzeugung hohen Vacuums mittelst

flüssigen Wasserstoffs a. a. O. auf folgende Weise abgeleitet. Die absoluten Siedepunkte des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Chlors sind bezüglich 35°, 90° und 240°, mit anderen Worten, es siedet Sauerstoff bei einer $2^1/_2$-fach höheren Temperatur als flüssiger Wasserstoff und flussiges Chlor nahezu bei einer $2^1/_2$-fach höheren Temperatur als flüssiger Sauerstoff. Hieraus schliessen wir, dass flüssiger Wasserstoff als Kühlmittel im Verhältnis zu flüssiger Luft um so viel wirkungsvoller ist, als letztere im Vergleich zum flüssigen Chlor. Nun ist Chlor bei der Temperatur siedenden Sauerstoffs ein etwa 80° unter seinem Schmelzpunkt abgekühlter fester Körper, welcher einen ausserordentlich geringen Dampfdruck besitzt. Wenn man mittelst flüssigen Wasserstoffs Luft in einem geschlossenen Röhrchen durch Eintauchen in die Flüssigkeit gefrieren lässt, so kann man den Schluss ziehen, dass keine messbare Luftspannung in dem Rohr vorhanden ist. Wenden wir van der Waals bezw. Ulrich Dührings Gesetz von den korrespondierenden Siedetemperaturen auf den vorliegenden Fall an. Eine annähernde Schätzung der Spannung, welche die bis auf den Siedepunkt des Wasserstoffs abgekühlte Luft erhält, kann man durch Extrapolation der Dampfdruckkurven des Sauerstoffs und Stickstoffs erhalten. Aus der folgenden Reihe von Siedepunkten für Stickstoff und Sauerstoff erhält man mit Hilfe der beiden Gibbsschen Formeln die nachstehenden Resultate:

Stickstoff { Temperatur absolut 127°; 78,6°; 59°
Druck in mm 25900; 740; 26.

$$\log_{10} p = 11{,}5561 - \frac{400{,}02}{T} - 1{,}8980 \log_{10} T. \qquad (1)$$

Sauerstoff { Temperatur absolut 154°; 90,3°; 61,3°
Druck in mm 37592; 740; 7,5.

$$\log_{10} p = 9{,}4699 - \frac{422{,}22}{T} - 0{,}9843 \log_{10} T. \qquad (2)$$

Mit Hilfe der Werte Estreichers für die Dampfspannungen flüssigen Sauerstoffs bei seinen entsprechenden Siedepunkten wurde eine andere Gibbssche Formel berechnet:

Sauerstoff { Temperatur absolut 91,44°; 78,1°; 62,8°
Druck in mm 743,8; 141,8; 7,5.

$$\log_{10} p = 16{,}0670 - \frac{524{,}72}{T} - 3{,}8024 \log_{10} T. \qquad (3)$$

Wir leiten aus diesen Formeln die folgenden Dampfspannungen bei der Temperatur des siedenden Wasserstoffs ab:

(1) Stickstoff 0,0015 Druck in mm, 35° absolut
(2) Sauerstoff 0,000076 » » » »
(3) » 0,000016 » » » »

Die nach den Formeln (1) und (2) gefundenen Zahlenwerte haben die grössere Wahrscheinlichkeit und Sicherheit für sich, müssen aber als Maximalwerte angesehen werden, da sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff bei 35° absolut feste Körper sind und demgemäss einen geringeren Dampfdruck aufweisen müssen als die berechneten Dampfdruckkurven der Flüssigkeiten. Es ist bemerkenswert, dass bei dieser niedrigen Temperatur das theoretische Verhältnis der Spannungen des Stickstoffs und Sauerstoffs 20 zu 1 ist. Direkte Messungen der Dampfspannung des Stickstoffs beim Schmelzpunkt oder 60° absolut ergeben 26 mm, und für das Verhältnis der Spannungen von Stickstoff zum Sauerstoff den Wert 6 zu 1, während aus den Kurven 6,7 zu 1 folgt. Nach Olszewski ist die Spannung des Stickstoffs bei — 214° gleich 60 mm, während diejenige des Sauerstoffs bei dieser Temperatur 3,8 mm ist; das daraus sich ergebende Verhältnis 16 zu 1 ist zu hoch. Dem wahren Wert am nächsten dürfte derjenige kommen, welcher beim niedrigsten Schmelzpunkt gefunden wird. Die Spannung ist daher etwa gleich dem zehnmillionsten Teil einer Atmosphäre, während beim Stickstoff der theoretische Grenzwert ein fünfhunderttausendstel einer Atmosphäre sein würde. Man kann also durch Verflussigung der Luft mittelst flüssigen Wasserstoffs keinen höheren Grad der Luftverdünnung als den millionsten Teil des Atmosphärendrucks erreichen. Dies ist gerade etwa die Spannung des Quecksilberdampfes bei gewöhnlicher Temperatur in der Torricellischen Röhre.

Die vorliegende Frage kann man jedoch noch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten, indem man die molekularen

Verdampfungswärmen annähernd den absoluten Siedepunkten proportional setzt. Man erhält dann die beiden Näherungsformeln:

Sauerstoff $\log p = 7{,}2058 - \frac{392{,}6}{T}$ mm (4)

Wasserstoff $\log p = 7{,}2428 - \frac{152{,}7}{T}$ mm (5)

Aus diesen Formeln folgt, dass beim Siedepunkt 35° absolut die Spannung des Wasserstoffs gleich dem 7/852000 fachen der Spannung des Sauerstoffs oder geringer als ein 8 milliontel Atmosphäre ist. Eine ähnliche Formel mit Rechnungsergebnissen gleicher Ordnung kann aus den Beobachtungen über die kritische Temperatur und den Siedepunkt abgeleitet werden. Die Formel dürfte ziemlich genaue Werte liefern, da sich daraus für die Verdampfungswärme von 1 g Flüssigkeit 56 W.E. ergeben, während direkte Bestimmungen 55 W. E. liefern.

Die hier von mir wiedergegebenen Untersuchungen, auf denen sich das Tesla'sche Kraftübertragungsverfahren der elektrischen Kraft ohne merklichen Verlust gründet, beruhen auf dem Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen, dem der Thermometrie zu Grunde liegenden Gesetze Gay-Lussac's und dem Gesetze der Widerstandsabnahme des elektrischen Stromes bei sinkender Temperatur. Da jedoch, wie ich mehrfach sowohl in der »Elektrochemischen Zeitschrift« (Heft 10 »Allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe«), als auch ferner in Dingler's Polytechnischem Journal, in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses und anderen Zeitschriften gezeigt habe, die betreffenden Gesetze mehr oder weniger von den Beobachtungen abweichen, so dürfte zur Klärung des vorliegenden Gegenstandes ein Eingehen auf die Dampf- und Gasspannungsgesetze und auf deren Zusammenhang unter einander und mit den Siedegesetzen sowie mit dem elektrischen Widerstandsgesetze an dieser Stelle um so mehr am Platze sein, als diese Gesetze die Grundformel für die mechanische Wärmetheorie bilden und demgemäss auch die Begründung und Ableitung der Hauptformeln der Kaltetheorie ermöglichen. Da ferner eine Kraftübertragung ohne merklichen Widerstand mir undenkbar erscheint, denn Kraft und Gegenwirkung müssen bei stationären Naturvorgängen stets einander gleich sein, so erscheinen mir die gefundenen Ergebnisse noch nicht sicher genug begründet; ich will daher, um die schwebenden Fragen möglichst nach allen Seiten zu beleuchten, auf meine früheren Arbeiten auf diesem Gebiete in den genannten Zeitschriften zurückgreifen. Zum Schluss sollen dann an der Hand der theoretisch und experimental sicher begründeten Formeln die wahren Spannungen und Temperaturen der Gase, sowie die entsprechenden spezifischen Volumina derselben bei den tiefsten Temperaturen berechnet und die Formeln für den elektrischen Widerstand aufgestellt werden.

Infolge der wärmetheoretischen Untersuchungen, welche ich zur Begründung der Theorie des von mir erfundenen »Mewesmotor«, angestellt und in verschiedenen Zeitschriften, wie z. B. »Schilling's Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung«, »Deutsche Techniker-Zeitung«, »Dingler's Polytechnisches Journal« u. s. w., veröffentlicht habe, gelangte ich zu dem Resultat, dass die Grundgleichungen, welche zur Ableitung der wärmetheoretischen Formeln aus dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie

$$dQ = A(dW + dJ + dL)$$

oder mit Vernachlässigung von dJ

$$dQ = A\,dW + A\,dL = c_v\,dT + A\,dL \quad (1)$$

benutzt werden, d. h. die Gesetze über die Aenderung der Gas- oder Dampfspannung mit sich ändernder Temperatur bei verschiedenen Volumen, nicht genau richtig sind und daher durch Gleichungen ersetzt werden müssen, welche sich mit den Beobachtungen besser decken. Es handelt sich in erster Linie um das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz oder die Clapeyron'sche Zustandsgleichung,

$$p\,v = R\,T, \quad (2)$$

ferner um die Poisson'sche (polytropische) Druckkurve

$$p\,v^k = p_0\,v_0^{\,k}, \quad (3)$$

drittens um das Gesetz von Mallard und Lechatelier über die Veränderlichkeit der spezifischen Wärmen mit der Temperatur

$$c_p = a_p + b\,T,\ c_v = a_v + b\,T, \quad (4)$$

viertens um die Siedegesetze von Biot (Biot'sche Dampfspannungsformel)

$$\log p = a - b\,\alpha^t - c\,\beta^t \quad (5)$$

und von Ulrich Dühring (Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen)

$$\frac{t_1' - t_0'}{t_1 - t_0} = q. \quad (6)$$

In den vorstehenden Formeln bezeichnen die Buchstaben p, v, T und t der Reihe nach die Spannungen, Volumina und Temperaturen (absolut bezw. in Celsiusgraden), während die übrigen Grössen gegebene Konstanten sind.

Den Zusammenhang der Formeln (2) bis (4) mit der Theorie der Kühlmaschinen

(Kaltluft- und Kaltdampfmaschinen) wird man ohne weiteres zugeben, nicht aber sogleich den Zusammenhang der Formeln (5) und (6) erkennen. Gerade die Formeln (5) und (6), welche nur verschiedene Formulierungen ein und desselben sachlichen Vorganges darstellen und sich aufeinander zurückführen lassen, haben jedoch für die Vorgänge bei den Kältemaschinen die allerhöchste praktische Bedeutung; denn sobald man nur für eine einzige Flüssigkeit die Siedetemperaturen von der Spannung 0 bis 10 und für die übrigen Flüssigkeiten den Siedepunkt für irgend eine Spannung und den spezifischen Faktor q kennt, so kann man für jede gegebene Spannung die entsprechende Siedetemperatur oder umgekehrt für jede gegebene Siedetemperatur die Spannung der Siedepunktsdämpfe ermitteln. Für Vakuum-Eismaschinen nach Art derjenigen von Windhausen u. a. Konstrukteuren und neueren darauf sich gründenden Kühlverfahren, die hier vielleicht später besprochen werden können, ist die Kenntnis dieser Grössen von nicht zu unterschätzender Wichtigkeit, da man auf diese Weise bei gegebener Mindestspannung sofort auch die niedrigste Temperatur der abgesaugten Dämpfe berechnen kann. Die Gleichungen (5) und (6) haben jedoch insofern noch hohe theoretische Bedeutung, als man aus denselben eine für alle Stoffe gültige Zustandsgleichung der Gase ableiten und somit die nur naherungsweise geltende Clapeyron'sche Zustandsgleichung (2) durch eine allgemeinere und experimental besser gesicherte Formel ersetzen kann.

Gehen wir zunächst auf den Zusammenhang des Biot'schen Dampfspannungsgesetzes mit dem Dühring'schen Siedegesetze gemäss den Ausführungen ein, welche ich über dies Thema in verschiedenen Zeitschriften, wie z. B. in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses Heft VII, Dingler's polytechnisches Journal Bd. 315, und in anderen Zeitschriften ausführlicher gebracht habe. Das von Ulrich Dühring abgeleitete Siedegesetz lautet: »Von den Siedepunkten beliebiger Substanzen, wie sie für irgend einen für alle gemeinsamen Druck als Ausgangspunkte gegeben sein mögen, sind bis zu den Siedepunkten für irgend einen anderen gemeinsamen Druck die Temperaturabstände sich gleichbleibende vielfache von einander.« Am Beispiel des Wassers und Quecksilbers erläutert Ulrich Dühring dies Gesetz in der ersten Folge des oben angeführten Buches »Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie« S. 75 auf folgende leicht verständliche Weise: »Der Siedepunkt des Wassers bei Normaldruck, also + 100° C wird hier der Ausgangspunkt der Zählung. Das Quecksilber siedet unter einer Atmosphäre Druck bei + 357° C., man wird also die Temperaturdistanz, die mit derjenigen bei dem Wasser zu vergleichen ist, von diesem Punkte an ab oder aufsteigend zu zählen haben. Greift man nun beispielsweise die Siedetemperaturen beider Stoffe bei 100 mm Druck heraus, so hat man für Wasser + 52° und für Quecksilber + 261°. Die den gemeinsamen Drucken entsprechenden Temperaturabstände sind also $100 - 52 = 48$ und $357 - 261 = 96$, ihr Verhältnis aber $\frac{96}{48} = 2$. Nimmt man hierzu noch den Fall für 30 mm, so sind die Siedepunkte für diesen Druck beziehungsweise 29 und 215, die Temperaturabstände also 71 und 142, mithin wiederum 2 der spezifische, sich hiermit als konstant anzeigende Faktor. Die folgende Tabelle, die nach Massgabe der Regnault'schen Beobachtungen über die Maximalspannungen der Dämpfe entworfen ist, zeigt eine Konstanz des spezifischen Faktors, wie sie nur irgend angesichts der möglichen Beobachtungsfehler erwartet werden kann.«

Dampfspannung in mm	Entsprechende Siedetemperatur für Wasserdampf (t)	Entsprechende Siedetemperatur f. Quecksilberdampf (t')	Spezifischer Faktor $q = \frac{t' - 357{,}2}{t - 100}$
5	1,2	154,4	2,05
30	29,1	214,5	2,01
100	51,7	261,2	2,00
380	81,7	321,4	1,89
760	100,0	357,2	—
1520	120,6	397,2	1,94
2280	134,1	422,8	1,93
3040	144,0	442,4	1,94
3800	152,2	458,2	1,95
7600	180,3	512,7	1,95

Will man bei der Aufstellung der Formel für das vorstehende Gesetz einen ganz allgemeinen Ausdruck erhalten und auch die bestimmte Beziehung auf das Wasser ausmerzen, so gilt für zwei beliebige Stoffe, die für irgend einen beliebigen Druck die Siedetemperaturen d und d', für irgend einen anderen Druck aber die Siedetemperaturen t

und t' haben, die Gleichung $\frac{t' - d'}{t - d} = q$, wobei q nichts anderes als einen Quotienten bedeutet, der sich mit d und t sowie den zugehörigen Werten d' und t' nicht verändert. Die nachfolgende Tabelle enthalt die von Ulrich Dübring mit Bezug auf Wasser berechneten spezifischen Faktoren einer grossen Anzahl von Stoffen, denen ich die spezifischen Faktoren der permanenten Gase bis auf Wasserstoff hinzugefügt habe. Die letzteren sind von mir mit Hilfe der Versuchsdaten aus dem bekannten Tabellenwerk von Landolt und Börnstein berechnet worden. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die Siedepunkte der in der ersten Spalte stehenden Gase oder Flüssigkeiten, die dritte Spalte die spezifischen Faktoren, bezogen auf denjenigen des Wassers als Einheit.

Tabelle der spezifischen Faktoren.

Substanz	Siedepunkt bei einer Atmosph.	Spezifischer Faktor (q)
Wasserstoff		
Sauerstoff	— 184,00	0,40
Stickstoff	— 193,00	0,274
Kohlenoxyd		
Sumpfgas	— 164,00	0,433
Aethylen	— 110,00	0,75
Stickoxydul	— 88,06	0,584
Chlorwasserstoff	— 80,31	0,608
Kohlensäure	— 78,20	0,522
Bromwasserstoff	— 73,33	0,604
Schwefelwasserstoff	— 61,66	0,750
Chlor	— 33,51	0,627
Ammoniak	— 32,59	0,750
Jodwasserstoff	— 34,40	0,750
Methylchlorid	— 23,73	0,868
Methylather	— 23,65	0,914
Cyan	— 20,70	0,750
Schwefelige Säure	— 10,06	0,800
Aethyl	— 2,00	0,800
Aethylchlorid	+ 12,50	0,992
Cyanchlorid	12,60	0,861
Borchlorid	18,23	1,029
Aethyläther	34,97	1,000
Aethylbromid	38,37	1,042
Schwefelkohlenstoff	46,20	1,111
Aceton	56,30	1,100
Siliciumchlorid	56,81	1,031
Chloroform	60,16	1,100
Methylalkohol	66,78	0,869
Aethyljodid	71 26	1,101
Phosphorchlorür	73,80	1,144
Chlorkohlenstoff	76,50	1,090
Aethylalkohol	78,26	0,904

Substanz	Siedepunkt bei einer Atmosph.	Spezifischer Faktor (q)
Benzol	80,36	1,125
Wasser	100,00	1,000
Ameisensaure	100,00	1,160
Essigsäure	119,50	1,164
Aethylenbromid	131,60	1,328
Propionsäure	139,50	1,151
Terpentinöl	150,15	1,329
Buttersaure	161,70	1,228
Oxalsaures Methyl	164,20	1,225
Valeriensäure	174,50	1,269
Zitronenöl	174,80	1,378
Monobromphenol	209,30	1,015
Glycerin	209,00	1,250
Quecksilber	357,25	2,000
Schwefel	448,40	2,292

Die Spannung der Dämpfe bei den verschiedenen Siedetemperaturen erhält man aus der für Wasserdampf von Biot zuerst aufgestellten Spannungsformel $\log s = a - b\,\alpha^t - c\,\beta^t$, in welcher s die Spannung, a, b, c, α und β Konstanten sind. Diese fünf Konstanten sind für die einzelnen Stoffe verschieden, lassen sich jedoch, wie Ulrich Dühring dies ausfuhrlich gezeigt hat, mit Hilfe des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen für alle Stoffe auf die fünf Konstanten des Wassers etwa und den spezifischen Siedefaktor und die Siedetemperatur bei 4,6 mm zurückführen.

Wenn man nämlich für d den Siedepunkt 0°, dem eine Wasserdampfspannung von 4,6 mm entspricht, wählt, so folgt aus der Formel $\frac{t^1 - d^1}{t - d} = q$, dass $t^1 - d^1 = tq$ oder

$t = \frac{t^1 - d^1}{q}$ wird, worin d^1 die Siedetemperatur der fraglichen Flüssigkeit bei einer Dampfspannung von 4,6 mm Quecksilbersaule bedeutet. Durch Einsetzen dieses Wertes für t in die Biot'sche Formel erhält man

$$\log s = a - 6\,\alpha^{\frac{t^1 - d^1}{q}} - c\,\beta^{-\frac{t^1 - d^1}{q}}$$

oder

$$\log s = a - b\,\alpha^{-\frac{d^1}{q}} \cdot \alpha^{\frac{t^1}{q}} - c\,\beta^{-\frac{d^1}{q}} \cdot \beta^{\frac{t^1}{q}}$$

Wie man aus der vorstehenden Formel ersieht, kann man aus den Konstanten b, c, α und β mit Hilfe der Werte d' und q die vier Konstanten b', c', α' und β' für jede beliebige Flüssigkeit bestimmen, während die Konstante a fur alle Stoffe dieselbe bleibt. Die verallgemeinerte Biot'sche Spannungsformel lautet daher, indem man wieder rück-

wärts b', c', α' und β' mit den nicht gestrichelten Buchstaben und $\frac{t'}{q}$ mit t bezeichnet

$$\log s = a\, b\, \alpha^t - c\, \beta^t.$$

Für die Siedetemperaturen t_0 und t_1 erhält man somit für die entsprechenden Spannungen s_0 und s_1 die Gleichungen:

$$\log s_0 = a - b\, \alpha^{t_0} - c\, \beta^{t_0}$$
$$\log s_1 = a - b\, \alpha^{t_1} - c\, \beta^{t_1}$$

und durch Subtraktion der beiden Gleichungen

$$\log s_1 - \log s_0 = - b\, \alpha^{t_1} + b\, \alpha^{t_0} - c\, \beta^{t_1} + c\, \beta^{t_0}$$

$$\text{oder } \log \frac{s_1}{s_0} = \left| \begin{array}{l} - b\left(1 + \ln \alpha \cdot t_1 + \frac{(\ln \alpha)^2}{1 \cdot 2} \cdot t_1^2 + \frac{(\ln \alpha)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot t_1^3 + \cdots\right) \\ + b\left(1 + \ln \alpha \cdot t_0 + \frac{(\ln \alpha)^2}{1 \cdot 2} \cdot t_0^2 + \frac{(\ln \alpha)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot t_0^3 + \cdots\right) \\ - c\left(1 + \ln \beta \cdot t_1 + \frac{(\ln \beta)^2}{1 \cdot 2} \cdot t_1^2 + \frac{(\ln \beta)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot t_1^3 + \cdots\right) \\ + c\left(1 + \ln \beta \cdot t_0 + \frac{(\ln \beta)^2}{1 \cdot 2} \cdot t_0^2 + \frac{(\ln \beta)^3}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot t_0^3 + \cdots\right) \end{array} \right|$$

Die Konstanten α und β der Biot'schen Formel sind mit grosser Annäherung gleich 1, so dass die natürlichen Logarithmen dieser Grössen ln α und ln β ausserordentlich kleine Zahlenwerte besitzen. Man kann daher in den vorstehenden Exponentialreihen die Glieder, welche höhere Potenzen von ln α und ln β enthalten, fortlassen, ohne die Giltigkeit der Gleichung merklich zu beeinflussen. Man erhält dann

$$\log \frac{s_1}{s_0} = \left| \begin{array}{l} - b(1 + \ln \alpha \cdot t_1) \\ + b(1 + \ln \alpha \cdot t_0) \\ - c(1 + \ln \beta \cdot t_1) \\ + c(1 + \ln \beta \cdot t_0) \end{array} \right| = \left| \begin{array}{l} - b \ln \alpha \cdot t_1 \\ + b \ln \alpha \cdot t_0 \\ - c \ln \beta \cdot t_1 \\ + c \ln \beta \cdot t_0 \end{array} \right|$$

oder

$$\log \frac{s_1}{s_0} = - b \ln \alpha\, (t_1 - t_0) - c \ln \beta\, (t_1 - t_0),$$

$$\log \frac{s_1}{s_0} = - (b \ln \alpha + c \ln \beta)\, (t_1 - t_0).$$

Nun kann man aber gemäss der Definition der Logarithmen setzen:

$$- (b \ln \alpha + c \ln \beta)\, (t_1 - t_0) = \log_{10}{}^{- (b \ln \alpha + c \ln \beta)(t_1 - t_0)},$$

sodass man

$$\log \frac{s_1}{s_0} = \log_{10}{}^{- (b \ln \alpha + c \ln \beta)(t_1 - t_0)}$$
$$= \log_{10}{}^{- M (t_1 - t_0)},$$

worin $M = b \ln \alpha + c \ln \beta$ ist, oder, wenn man auf beiden Seiten die natürlichen Logarithmen wählt,

$$\log \frac{s_1}{s_0} \cdot 2{,}302585 = \ln \frac{s_1}{s_0} = \ln e^{-2{,}302585 \cdot M (t_1 - t_0)},$$

$$\ln \frac{s_1}{s_0} = \ln e^{- M_1 (t_1 - t_0)}$$

erhält.

Hierauf folgt $\frac{s_1}{s_0} = e^{- M_1 (t_1 - t_0)}$. (7)

Für die Spannungen s_1 und s_0 folgt bei einer anderen Flüssigkeit, die nur andere Werte für b, c, α und β und somit nur eine andere Konstante M_1' und andere Siedetemperaturen t_1' und t_0' besitzt, die Beziehung

$$\frac{s_1}{s_0} = e^{- M_1' (t_1' - t_0')} \qquad (7a)$$

Durch Gleichsetzen der beiden für $\frac{s_1}{s_0}$ gefundenen Ausdrücke (7) und (7a) erhält man

$$e^{- M_1 (t_1 - t_0)} = e^{- M_1' (t_1' - t_0')} \qquad (8)$$

oder

$$M_1 (t_1 - t_0) = M_1' (t_1' - t_0')$$

oder

$$\frac{t_1' - t_0'}{t_1 - t_0} = \frac{M_1}{M_1'} = q, \qquad (9)$$

d. h. die Formel für das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen.

Aus der Dühring'schen Tabelle der Biot'schen Konstanten:

Substanz	$\log (b\, \alpha^t)$	$\log (c\, \beta^t)$
Schwefelwasserstoff	0,3575509 — 0,0021415 t	8,9364576—10—0,0079343 t
Ammoniak	0,4216822 — 0,0021415 t	9,1670958—10—0,0079343 t
Aethyläther	0,5516195 — 0,0016561 t	9,6337883—10 —0,0059507 t
Aethyljodid	0,6008898 — 0,0015042 t	9,8177358—10 -0,0054133 t
Wasser	0,6593123 — 0,0016561 t	0,0207601 —0,0059507 t
Quecksilber	0,7895229 — 0,0008280 t	0,4686338 — 0,0039753 t

folgt, dass die Werte von ln α, ln β negativ sind und daher $M_1 = 2{,}302585\, (b \ln \alpha + c \ln \beta)$ ebenfalls negativ wird. Setzt man mit Rücksicht hierauf $M_1 = - M$, so erhält man für

die Gleichung (7) die gleichwertige Gleichung

$$\left.\begin{array}{l} \frac{s_1}{s_0} = e^{M(t_1 - t_0)} \\ \text{oder } \frac{s_1}{s_0} = (1+\beta)^{t_1 - t_0} = (1+\beta)^{T_1 - T_0}, \end{array}\right\} \quad (10)$$

da M ein sehr kleiner Bruch ist und somit $e^M = 1 + \beta$ gesetzt werden kann.

Die Gleichungen (10) müssen, da sie aus der Biot'schen Spannungsformel abgeleitet sind und nur eine andere Formulierung des Biot'schen Dampfspannungsgesetzes darstellen, ebenfalls mit den Beobachtungsdaten in Uebereinstimmung stehen. Nun habe ich aber aus der strengen und folgerichtigen Auslegung der Annahme, dass der Ausdehnungskoeffizient, d. h. die Volumenvergrösserung des Zwischenvolumens für 1° Temperaturerhöhung unveränderlich ist, die für alle Stoffe und Aggregatzustände geltende Zustandsgleichung

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{v_1 - x}{v^0 - x} \cdot (1+\alpha)^{t_1 - t_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot (1+\alpha)^{T_1 - T_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(T_1 - T_0)} \quad (11)$$

abgeleitet. Es besteht demnach zwischen den Konstanten, dem Zwischenvolumen und den Temperaturen die Gleichung

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot (1+\alpha)^{(t_1 - t_0)} = (1+\beta)^{t_1 - t_0}$$

oder

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} = \left(\frac{1+\beta}{1+\alpha}\right)^{t_1 - t_0}$$

bezw.

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(t_1 - t_0)} = e^{M(t_1 - t_0)}$$

oder

$$\frac{v_0 - x}{v_1 - x} = e^{(M-b)(t_1 - t_0)} = e^{-K(t_1 - t_0)} \quad (12)$$

Aus der Gleichung (12) folgt, dass die Zwischenvolumina sich in geometrischer Reihe ändern, wenn die Temperaturen in arithmetischer Reihe sich ändern.

Hier ist jedoch nur von Interesse, dass die Gleichungen (9), (10), (11) und (12) nur ein und denselben Sachverhalt darstellen. Lässt sich nachweisen, dass die Gleichung (11) thatsächlich auch für Dämpfe Giltigkeit besitzt, beispielsweise für Wasserdampf, so kann man mit Hilfe der beobachteten Spannungen und Temperaturen des Wasserdampfes die entsprechenden Temperaturen aller übrigen Stoffe mit Hilfe der Formel (9) für dieselben Spannungen sofort berechnen, sofern man nur je einen Siedepunkt und den spezifischen Faktor q kennt. Ich lasse zunächst die Tabelle für Wasserdampf folgen, in welcher die nach der Formel

$$v_1 - x = s_0 \frac{(v_0 - x)(1+\alpha)^{t_1 - t_0}}{s_1}$$

berechneten Volumina mit den durch die Beobachtung gefundenen Volumengrössen des Wasserdampfes verglichen sind. Die Reihen 2, 3, 4 und 5 sind aus Rietschel's Leitfaden für Heizungs- und Lüftungsanlagen (Teil II), die fünfte aus D. p. J. Bd. 315 H. 22 entnommen und die erste aus der zweiten durch Multiplikation mit 760 erhalten.

An dieser Stelle möchte ich noch auf den Umstand hinweisen, dass von mir, um die Darstellung nicht zu verwickelt zu gestalten, das Näherungsgesetz Gay Lussac's, nach welchem bei konstanter Temperatur das Zwischenvolumen dem Druck umgekehrt proportional ist, als richtig angenommen ist; in Wahrheit trifft dies nicht zu, sondern es gilt auch hier das gleiche Gesetz wie für Temperatur und Zwischenvolumen, nämlich

$$v_p - x = (v_0 - x) \cdot (1+\alpha) - \frac{p_0}{p}.$$

Die Versuche von Amagat bestätigen diese Formel. Hierdurch erklären sich die geringen Abweichungen zwischen Theorie und Beobachtung a. a. O.

Dampfspannung			Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beobachtet	Volumen 1 kg in cbm berechnet	Differenz
mm Quecksilbers.	in Atmosph.	in kg pro qm				
15,2	0,02	206,7	17,83	67,115	67,115	0,0000
30,4	0,04	413,3	29,35	34,722	34,561	0,1610
45,6	0,06	620,0	36,56	23,641	23,467	0,174
60,8	0,08	826,6	41,92	17,985	17,845	0,140
76,0	0,10	1033,3	46,21	14,556	14,434	0,122
152	0,20	2066,6	60,45	7,541	7,485	0,056

Dampfspannung			Temperatur	Volumen 1 kg in cbm beobachtet	Volumen 1 kg in cbm berechnet	Differenz
mm Quecksilbers.	in Atmosph.	in kg pro qm				
228	0,30	3099,9	69,49	5,141	5,106	0,035
304	0,40	4133,2	76,25	3,917	3,897	0,020
380	0.50	5166,5	81,71	3,172	3,162	0,010
456	0,60	6199,8	86,32	2,672	2,666	0,006
532	0,70	7233,1	90,32	2,310	2,309	0,001
608	0,80	8266,4	93,88	2,037	2,039	0,002
684	0,90	9299,7	97,08	1,823	1,827	0,004
760	1,00	10334,0	100,00	1,654	1,657	0,003
1140	1,50	15501,0	111,74	1,127	1,136	0,009
1520	2,00	20668,0	120,60	0,8598	0,8737	0,0139
1900	2,50	25835,0	127,80	0,6971	0,7123	0,0152
2280	3,00	31002,0	133,91	0,5874	0,6014	0,0140
3040	4,00	41336,0	144,00	0,4484	0,4629	0,0145
3800	5,00	51670,0	152,22	0,3636	0,3783	0,0147
4560	6,00	62004,0	159,22	0,3065	0,3211	0,0146
5320	7,00	72338,0	165,34	0,2652	0,2796	0,0144
6080	8,00	82672,0	170,81	0,2339	0,2482	0,0143
6840	9,00	93006,0	175,77	0,2095	0,2235	0,0140
7600	10,00	103340,0	180,31	0,1897	0,2036	0,0139

Bei der Berechnung des Volumens ist $p_0 = 0{,}02$, $v_0 - x = 67{,}114$, $t_0 = 71{,}83°$ C., $\alpha = 0{,}00256$, $\log(1 + \alpha) = 0{,}00111$ gesetzt worden. Bei 0° ist die Spannung des Wasserdampfes gleich 4,6 mm, bei 100° gleich 760 mm; sei nun der spezifische Faktor q von Aethylen gleich 0,750 und der Siedepunkt bei 760 mm gleich — 110° C., so erhält man aus der Dühring'schen Formel für das Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen für die dem Drucke 4,6 mm entsprechende Temperatur des Aethylendampfes die Gleichung

$$\frac{x - (-110)}{0 - 100} = 0{,}75, \text{ also } x = -185° \text{ C.},$$

während bei 15,2 mm die entsprechende Temperatur des Aethylendampfes sich aus

$$\frac{x - (-110)}{17{,}83 - 100} = 0{,}750 \text{ zu } x = -171{,}6$$

ergeben würde.

Für Kohlensäure, deren Siedetemperatur bei 760 mm gleich — 78,20° C. ist, würde sich bei 4,6 mm Dampfspannung die Gleichung

$$\frac{x - (-78{,}2)}{0 - 100} = 0{,}522, \text{ also } x = -130{,}4° \text{ C.}$$

ergeben. Ein hierauf sich gründendes Kühlverfahren dürfte sich technisch leicht durchführen lassen.

Gehen wir nunmehr zu dem Einfluss über, den die verbesserte Zustandsgleichung (9), (10), (11) und (13) auf die Theorie der Kühlmaschinen hat. Legen wir den folgenden Entwickelungen nur die Gleichung (11)

$$\frac{s_1}{s_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x}(1 + \alpha)^{t_1 - t_0} = \frac{v_0 - x}{v_1 - x} \cdot e^{b(t_1 - t_0)}$$

oder $s_1 (v_1 - x) = s_0 (v_0 - x)\, e^{b(t_1 - t_0)}$

bezw., wenn man $1 + \alpha = e^b = c$ setzt,

$$s_1 (v_1 - x) = s_0 (v_0 - x) \cdot c^{t_1 - t_0}$$

zu Grunde, so müssen wir die Gleichung (2)

$$p (v - x) = R\, c^T, \tag{13}$$

die Gleichung (3)

$$p (v - x)^k = p_0 (v_0 - x)^k \tag{14}$$

schreiben, während die beiden Gleichungen (4) nicht geändert werden.

Für die isothermische Kurve der Gase erhält man aus Gleichung (13), da T dann konstant ist, die Gleichung

$$p (v - x) = p_1 (v_1 - x). \tag{15}$$

Die isothermische Kurve der Gase ist daher ebenso wie dies in Zeuner, Thermodynamik (3. Aufl.), Bd. I, S. 131, unter Voraussetzung der Clapeyron'schen Zustandsgleichung (2) gezeigt ist, eine gleichseitige Hyperbel, deren Konstante

$$p_1 (v_1 - x) = p_0 (v_0 - x)\, c^T = K\, c^{T_1}$$

durch den Anfangszustand und zwar, wenn man wie hier die Gewichtseinheit eines Gases zu Grunde legt, durch die Anfangstemperatur T allein schon vollständig bestimmt ist.

Aus Gleichung (1) folgt

$$d\,Q = c_v\, d\,T + A\, d\,L = c_v\, d\,T + A\, p\, d\,(v - x), \tag{16}$$

aus Gleichung (13)

$$p\,d(v-x) + (v-x)\,d\,p = R \ln c \cdot c^T\,d\,T \tag{17}$$

aus Gleichung (14)

$$p\,k\,(v-x)^{k-1}\,d(v-x) + (v-x)^k\,d\,p = 0. \tag{18}$$

Durch Elimination von d T und R · c T aus Gleichung (16) mittelst (17) und (13) folgt

$$d\,Q = \frac{c_v}{\ln c}\,d(p(v-x)) + A p\,d(v-x). \tag{19}$$

Aus Gleichung (13) folgt

$$c_p - c_v = A\,R\,(c^{T+1} - c) = A\,R\,c^T\,(c-1); \tag{20}$$

somit ergiebt sich aus

$$d\,Q = c_v \frac{p\,d(v-x) + (v-x)\,d\,p}{R\,c^T \ln c} + A\,p\,d(v-x)$$

durch Einsetzen und Zusammenziehen

$$d\,Q = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{(v-x)\,d\,p + (1 + (k-1)\ln c)\,p\,d(v-x)\right\}. \tag{21}$$

Durch Eliminierung von (v − x) d p folgt aus (21)

$$d\,Q = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{k \ln c\, c^T d\,T - p\,d(v-x) + (1 + (k-1)\ln c)\,p\,d(v-x)\right\}$$

$$\text{oder } A\,Q = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{k \ln c\, c^T d\,T + (k-1)\ln c\; k\,c^T \cdot \frac{d(v-x)}{v-x}\right\},$$

$$d\,Q = \frac{A\,k \ln c\, c^T}{(k-1)\ln c}\left\{d\,T + (k-1)\cdot\frac{d(v-x)}{v-x}\right\} \tag{22}$$

$$\text{oder } d\,Q = \frac{c_v}{k-1}\left\{d\,T + (k-1)\cdot\frac{d(v-x)}{v-x}\right\}, \tag{23}$$

$$d\,Q = c_v\left\{\frac{d\,T}{k-1} + \frac{d(v-x)}{v-x}\right\}.$$

Durch Eliminierung von p d (v − x) folgt aus (21)

$$d\,Q = \frac{A}{(k-1)\ln c}\left\{(1 + (k-1)\ln c)\,k \ln c\, c^T d\,T - (k-1)\ln c \cdot k\,c^T \frac{d\,p}{p}\right\}$$

$$\text{oder } d\,Q = \frac{1 + (k-1)\ln c}{k-1}\cdot A\,k\,c^T\,d\,T - A\,k\,c^T\cdot\frac{d\,p}{p},$$

$$d\,Q = \frac{1 + (k-1)\ln c}{k-1}\cdot\frac{c_p - c_v}{c-1}\cdot d\,T - \frac{c_p - c_v}{c-1}\cdot\frac{d\,p}{p}$$

$$d\,Q = \frac{c_p}{c-1}\left\{\frac{1 + (k-1)\ln c}{k}\,d\,T - \frac{k-1}{k}\cdot\frac{d\,p}{p}\right\}. \tag{24}$$

Bei der isothermischen Kompression oder Expansion ist T eine Konstante, folglich erhalt man in diesem Falle für die Arbeit in Wärmemass

$$\left.\begin{aligned} d\,Q &= c_v\cdot\frac{d(v-x)}{v-x} \\ \text{oder } d\,Q &= \frac{c_p}{c-1}\cdot\frac{k-1}{k}\;\frac{d\,p}{p}\end{aligned}\right\} \tag{25}$$

$$\text{oder } Q = c_v \ln\frac{v-x}{v_1-x} = \frac{c_p}{c-1}\cdot\frac{k-1}{k}\ln\frac{p_1}{p}. \tag{26}$$

Aus Gleichung (26) folgt

$$\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v-x}{v_1-x}\right)^{\frac{c-1}{k-1}} = \left(\frac{v-x}{v_1-x}\right)^n, \tag{27}$$

wenn man $\frac{c-1}{k-1} = n$ setzt.

Für die adiabatische Kompression und Expansion ist Q konstant, also $d\,Q = 0$;

somit ist nach den Gleichungen (21), (23) und (24)

$$\frac{d\,p}{p} + (1 + (k - 1)\ln c)\frac{d\,(v - x)}{v - x} = 0, \quad (28)$$

$$d\,T + (k - 1)\cdot\frac{d\,(v - x)}{v - x} = 0, \quad (29)$$

$$d\,T - \frac{k - 1}{1 + (k - 1)\ln c}\cdot\frac{d\,p}{p} = 0. \quad (30)$$

Aus Gleichung (29) folgt

$$\frac{T}{T_0} = (k - 1)\ln\frac{v_0 - x}{v - x}, \quad (31)$$

während aus (30) sich ergiebt:

$$\frac{T}{T} = \frac{k - 1}{1 + (k - 1)\ln c}\ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (32)$$

Die Arbeitsformeln werden, wenn man statt der Clapeyron'schen Zustandsgleichung die verbesserte Zustandsgleichung $p\,(v - x) = R\,c^T$ zu Grunde legt, ebenso einfach und zur Berechnung bequem, wie die früheren. Da nach der Clapeyron'schen Zustandsgleichung bei den hohen Spannungen, welche bei den Kühlmaschinen vorkommen, ziemlich erheblich sind, so sollte man statt der alten die neuen Arbeitsformeln zugrunde legen. Vorher ist jedoch an zahlenmässigen Beispielen der Nachweis zu führen, dass man nach diesen Formeln auch wirklich zu richtigen Ergebnissen gelangt. Die Lösung dieser für den Kühlingenieur nicht unwichtigen Aufgabe muss einer besonderen Bearbeitung des vorliegenden Themas vorbehalten bleiben; vielleicht gelingt es dann auch noch, die Gleichung (4) zu berücksichtigen, welche zur Vermeidung zu verwickelter Formeln nicht in die Grundgleichung (1) eingeführt wurde. Indessen scheint dieser Forderung schon in gewissem Sinne durch Gleichung (20) gerecht geworden zu sein, wie dann noch näher begründet werden soll. Die weitere Behandlung der Theorie der Kühlmaschinen bleibt dieselbe, wie in den betreffenden Kapiteln in Zeuner's Thermodynamik und braucht daher nach Ableitung der Grundformeln hier nicht nochmals wiederholt zu werden. Dagegen bleibt zum Schluss noch übrig, aus dem Siedefaktor q für Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff für die beim Quecksilber beobachteten Spannungen und Siedetemperaturen die entsprechenden Siedetemperaturen mittelst der Ulrich Dühring-schen Formel des Gesetzes der korrespondierenden Siedetemperaturen zu berechnen und mit den Dewar'schen Werten zu vergleichen.

Ebenso wie oben aus den beobachteten Spannungen und entsprechenden Siedetemperaturen des Wasserdampfes für die gegebenen Spannungen der Gase die entsprechenden Siedetemperaturen mit Hilfe des korrespondierenden Siedefaktors q berechnet worden sind, soll auch hier zur Kontrolle der Dewar-schen Angaben zu der gegebenen, allerdings bedeutend geringeren Spannung mit Benutzung der Beobachtungen über die Dampfspannungen des Quecksilbers die entsprechenden Werte für die Siedetemperaturen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs mit Hilfe ihres spezifischen Siedefaktors ermittelt werden. Die Spannungen des Quecksilberdampfes und die entsprechenden Siedetemperaturen sind in der nachstehenden Tabelle enthalten, welche in dem Tabellenwerk von Landolt und Börnstein angegebenen Werte wiedergiebt.

Spannung mm	Temperatur in Celsiusgraden	
0,02	0	
0,0268	10	
0,0372	20	
0,0530	30	
0,0767	40	
0,1120	50	
0,1643	60	
0,2410	70	
0,3528	80	
0,5142	90	
0,7455	100	
1,0734	110	
1,5341	120	
2,1752	130	
3,0592	140	
4,2664	150	
5,9002	160	
8,0912	170	
11,0000	180	
14,8400	190	
19.9000	200	
7600,000	357,2	
15879,600	400	Aus dem Kalender für Elektrochemiker von Dr. A. Neuburger entnommen.
33843,500	450	
65202,500	500	
82650,000	520	

Der Wert des spezifischen Faktors q lässt sich nur auf einem Umwege ermitteln, da zu hohe Spannungen in Frage kommen und solche nicht durchweg in genügender Höhe für Quecksilber bestimmt sind.

Für schwefelige Säure ist nach Pictet und Sarosehewski bei — 10° die Spannung gleicb 1 Atmosphäre, bei + 104,1° die Spannung gleich 30,65 Atmosphären, für Stickstoff nach Wroblewsky bei — 193° die Spannung gleich 1 Atmosphäre, bei — 153,7° die Spannung gleich 30,65 Atmospharen; der spezifische Faktor inbezug auf schwefelige Säure ist also

$$\frac{-153{,}7-(-193)}{+104{,}1-(-10)}=q=0{,}35,$$

inbezug auf Wasserdampf, da derjenige von schwefeliger Säure im Verhältnis zum Wasserdampf gleich 0,8 ist, demnach gleich $0{,}35 \cdot 0{,}8 = 0{,}28$, in Bezug auf Quecksilber daher $q=\frac{0{,}28}{2}=0{,}14$.

Ferner ist für Sauerstoff bei — 184° die Spannung gleich 1 Atmosphäre, bei — 135,8 die Spannung gleich 22,2 Atmosphären, für schwefelige Säure bei + 90,5 die Spannung gleich 22,2 Atmosphären; der spezifische Faktor des Sauerstoffs inbezug auf schwefelige Säure ist demnach $q = 0{,}48$, inbezug auf Wasser daher gleich $0{,}48 \cdot 0{,}8 = 0{,}384$ und in Bezug auf Quecksilber $q = 0{,}192$.

Aus dem Gesetz der korrespondierenden Siedetemperaturen folgt daher für Stickstoff und Sauerstoff die Gleichung

$$\frac{-193-(-x)}{357{,}2-0}=0{,}14$$

$-x = -233°$; die Dampfspannung des Stickstoffs beträgt demnach bei — 233° mit grosser Annäherung 0,2 mm, während Dewar dafür bei der wenig niedrigeren Temperatur einen über 10 mal kleineren Wert findet. Beachtet man, dass die Verdampfungsgrenze des Eises bei — 100° liegt, so erhält man für die Verdampfungsgrenze des Stickstoffs die Beziehung

$$\frac{-193-(-x)}{+100-(-100)}=0{,}28,$$

also $-x = -249°$.

Für Sauerstoff erhält man

$$\frac{-184--(-x)}{357{,}2-0}=0{,}192,$$

also $-x = -252{,}6°$;

somit ist die Spannung des Sauerstoffdampfes gleich 0,02 mm erst bei — 252,6°, während Dewar dafür bei — 238° einen Druck von nur 0,000076 mm bezw. 0,000016 mm findet. Für die Verdampfungsgrenze des Sauerstoffs erhält man

$$\frac{-184-(-x)}{+100-(-100)}=0{,}384,$$

also $-x = -260{,}8°$.

Worin liegt der Grund dieser grossen Abweichungen? Einfach darin, dass Dewar und Flemming das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz nicht einmal in der nur auf das Zwischenvolumen bezüglichen Form benutzt, geschweige denn die auch dem Einfluss der Temperatur und wie oben angeführt, auch der Spannung Rechnung tragenden und erst von mir abgeleiteten Spannungsformeln berücksichtigt haben. Da dadurch die Grundlage der bisherigen Thermometrie einen erheblichen Stoss erhalten hat, so sind die hier gefundenen Unterschiede erklärlich. Betreffs des näheren Sachverhalts muss ich auf meine diesbezügliche Arbeit in der Elektrochemischen Zeitschrift, Heft 10, Jahrg. VI »Allgemeine Zustandsgleichung der Stoffe« verweisen. Ich will zum Schluss beispielsweise nur noch anführen, dass Dewar die Dampfdichte der Luft beim Siedepunkt nach dem alten Gesetz gleich der dreifachen bei gewöhnlicher Temperatur findet; in Wirklichkeit ist dieser Wert nicht richtig, derselbe steht durchaus nicht mit den Beobachtungen in Uebereinstimmung, während dies bei der von mir gefundenen Formel thatsächlich der Fall ist. Aus der von mir in Heft 10 der Elektrochemischen Zeitschrift abgeleiteten Formel

$$v + - x = (v^0 - x)(1+\alpha)^{T + - T_0},$$

in welcher $\log \alpha = 0{,}00111$ ist, folgt, dass die Dichtigkeit der Luft beim Siedepunkt gleich 1,7 der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ist, während Dr. Behn durch seine in Wiedemann's Annalen veröffentlichten Versuche die Luftdichtigkeit beim Siedepunkt etwa gleich 1,7 — 1,8 gefunden hat. Die Dewar'sche Angabe ist also theoretisch und experimentell nicht haltbar. Noch auf weitere Punkte einzugehen, welche die Unsicherheit der Dewar'schen Resultate bedingen, ist jetzt noch nicht angebracht, da verlässliche Beobachtungen fehlen. Es sei hier nur erwähnt, dass auch die Widerstandsänderung der Leiter mit abnehmender Temperatur nach einer dem von mir gefundenen Spannungsgesetz ganz gleichen Formel erfolgt. Wodurch übrigens der scheinbar nach Null als Grenze abnehmende Widerstand bei niedrigen Temperaturen über den theoretischen Grenzwert von rund $\frac{1}{2{,}3}$ hinaus verkleinert wird, beruht auf einer ganz anderen Wirkung der Abkühlung und soll später beantwortet werden.

Hier sei nochmals betont, dass nach den Versuchen von Amagat (Annales de Chimie et de Physique, V. Serie, T. 22, p. 366 und 367) für Wasserstoff bei konstanter Temperatur und wechselndem Druck die auf das Zwischenvolumen bezogene Spannungsformel von Mariotte nicht, wie Döhring behauptet, $p(v-x) = p_0(v_0-x)$ sondern $(v-x) = (v_0-x)(1+\alpha)p_0$ lauten muss. Die theoretische Spannungsformel, welche bei der Ableitung der Grundformel des Wasserstoff- und Luftthermometers von Pernet bezw. von Cheppuis benutzt worden, stimmt demnach mit den Beobachtungen nicht überein. Es ist daher wirklich zeitgemäss und dringend erforderlich, dass die Grundlagen der Thermometrie durch Versuche, wie sie seit einigen Jahren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Schaffung genauer Thermometer für die tiefsten bis zu den höchsten Temperaturen angestellt worden, von neuem und unanfechtbar sicher gestellt werden, wobei die von mir in den vorstehenden Entwickelungen abgeleiteten theoretischen und durch Versuche bestätigten Formeln wohl Berücksichtigung verdienen dürften. Dass das von mir oben abgeleitete Ausdehnungsgesetz $v_t - x = (v_0 - x)(1+\alpha)^t$ thatsächlich mit den genauen Versuchen, welche in der Reichsanstalt angestellt worden sind, sich deckt, geht aus der nachfolgenden Tabelle hervor, in welcher ich die von F. Kohlrausch gefundenen und in den Annalen der Physik und Chemie veröffentlichten Werte für das Volumen des von Kohlrausch für tiefgradige Thermometer benutzten Petroläthers mit den nach meiner Formel berechneten Zahlen verglichen habe.

No. 2. $v_0 = 690$ cmm, $v_0/q = 370$;
Länge v. 0 bis 188,8° = 75,332 mm (beob.)
u. = 74,54 mm ber.
$x = 0,47$, $1 - x = 0,53$; $\log(1+\alpha) = 0,0011$.

Temperatur.	v_t beob. Kohlrausch.	v_t ber. Mewes.	Differenz.	
− 188,8	0,7964	0,79855	+ 0,00215	
− 79,0	0,9069	0,9029	− 0,00400	0,44 %
− 49,7	0,9396	0,9373	+ 0,00229	
0,0	1,0000	1,0000	0,00000	
+ 22,7	1,0319	1,03127	− 0,00063	
+ 26,0	1,0365	1,03608	− 0,00042	
+ 30,4	1,0439	1,04242	− 0,00148	

No. 3.
$v_0 = 976$ cmm, $v_8/q = 830$; $x = 0,45898$;
$1 - x = 0,54102$ $\log(1+\alpha) = 0,0011$.

− 187,7	0,7969	0,79436	− 0,0025
− 79,9	0,9054	0,90088	− 0,0045
− 47,7	0,9395	0,93843	+ 0,0011
0,0	1,0000	1,00000	0,0000
+ 22,7	1,0326	1,03202	− 0,0006
+ 26,0	1,0379	1,03683	− 0,00107
+ 30,9	1,0451	1,04404	− 0,00106

$x = 0,47117$; $1 - x = 0,52883$.

− 187,7	0,7983	0,7999	+ 0,0016
− 79,9	0,9065	0,9031	− 0,0034
− 49,7	0,9396	0,9374	− 0,0022
0,0	1,0000	1,0000	0,0000
+ 22,7	1,0322	1,0313	− 0,0009
+ 26,0	1,0372	1,0360	− 0,0012

Die beiden ersten Zahlenreihen sind aus der wichtigen Arbeit von F. Kohlrausch »Ueber ein Thermometer für sehr tiefe Temperaturen und über die Wärmeausdehnung des Petroläthers« (Wied. Ann. N. F. Bd. 60, 1897) entnommen.

ELEKTROLYTISCHE WASSERZERSETZUNG. SYSTEM SCHOOP.

Wir sind heute in der Lage, unseren Lesern das photographische Bild einer bestehenden elektrischen Wasserzersetzungsanlage kleineren Umfanges vor Augen zu führen. Anlagen für die elektrische Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff bestehen auf dem Kontinente unseres Wissens nur drei bis vier[1]), und was über dieselben in der technischen Litteratur bekannt geworden ist, ist ausserordentlich wenig, da die betreffenden Verfahren zumeist als Fabrikationsgeheimnisse gehalten werden; es ist somit schwer zu entscheiden, inwiefern die zur Zeit bestehenden Anlagen anderer Systeme zur Zufriedenheit ihrer Besitzer arbeiten und rationell betrieben werden können.

Der Elektrolyseur, System Schoop, ein Wasserzersetzungsapparat, welchen umstehende Figur veranschaulicht, unterscheidet

[1]) System Garuti, Hanau; Sté Oxhydrique in Bruxelles; Sauerstofffabrik Berlin G. m. b. H. vormals Dr. Elkan.

sich von ähnlichen Apparaten hauptsächlich dadurch, dass jegliche Diaphragmen fehlen und hierdurch die grösstmögliche Betriebssicherheit, sowie chemische Reinheit der Produkte, nämlich Wasserstoff und Sauerstoff, gewährleistet wird. Tritt nämlich in Folge der Verwendung von Diaphragmen eine (wenn auch noch so geringe) Diffusion der Gase ein, so ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass ein mehr oder weniger reines Knallgasgemisch entstanden ist. Der Druck, unter dem die Gase, getrennt oder gemischt, ausströmen, beträgt im Mittel 1 m Wassersäule, kann jedoch in gewissen Grenzen höher oder niedriger gewählt werden. Vor dem Eintritte in den Gasometer durchstreichen die Gase Waschflaschen mit Kalkmilch, wodurch die etwa mitgerissene Säure neutralisiert, bezw. unschädlich gemacht wird; um die Gase in möglichst trockenem Zustande entweichen zu lassen, wurden früher an den einzelnen Ausmündungsröhrchen kugelförmige mit Glaswolle zu beschickende Ausweitungen vorgesehen, wodurch mitgerissene Säuretröpfchen zurückgehalten wurden.

Jeder einzelne Apparat ist mit einem Säurestandmesser versehen (auf der Figur deutlich sichtbar); man kann sich auch

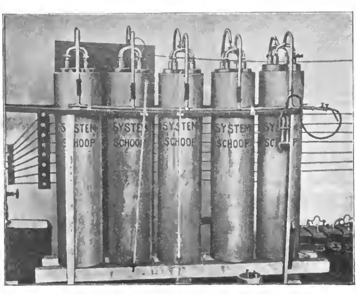


Fig. 74. Anlage zur elektrolytischen Wasserzersetzung.

einer automatischen Alarmvorrichtung bedienen, welche, im Falle die Gase aus den Entwicklern unmittelbar an ihren Bestimmungsort und nicht in die Gasometer geleitet werden, in unmittelbarer Nähe der Apparate anzubringen ist.

Eine Reinigung bezw. Auseinandernehmen des Apparates, hat, selbst nach mehrmonatlichem Betriebe, nicht stattzufinden, da einerseits, wie erwähnt, Diaphragmen nicht vorhanden, andererseits die Elektroden einer Abnutzung während der Arbeit nicht unterworfen sind; mit Ausnahme des Nachfüllens von destilliertem Wasser, bedürfen die Apparate keiner Bedienung oder Aufsicht.

Leistung: Die Apparate liefern für die zugeführte elektrische PS und Stunde 68 Liter Wasserstoff und 136 Liter Sauerstoff und zersetzen 108,5 gr Wasser.

Da beide Elektroden der Apparate aus Hart- bezw. Weichblei bestehen, tritt eine gegen-elektromotorische Kraft auf, welche für einen Kessel je nach der Höhe der Stromstärke zwischen 2,5 und 3 Volt variiert; die Apparate sind somit im gewissen Sinne Planté Akkumulatoren, allerdings von geringer Kapazität. Durch diesen Umstand wird der Nutzeffekt der Anordnung etwas heruntergedrückt, wogegen hervorgehoben werden muss, dass die Anschaffungskosten um ein

erhebliches kleiner ausfallen, wenn die Elektroden und Elektrodenbehälter, anstatt aus Eisen- oder Stahlblech (mit Kalilauge als Elektrolyt), aus Bleiblech angefertigt werden.

Anwendung: Sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoff finden dort Anwendung, wo es sich um die Erzeugung hoher Temperaturen zum Schmelzen von Platin und anderen schwer schmelzbaren Metallen und Legierungen handelt; sodann zur Herstellung von Drummond'schem Kalklicht; zum Hart- und Weichlöten, namentlich Bleiblech in Cellulose- und Schwefelsäurefabriken; in vielen Bergwerksbetrieben, wo den Leuten während der Arbeit Sauerstoff zugepumpt wird; zum autogenen Verbleien von Kupfer, Eisen und anderen Metallen, in der Uhrmacherei und Bijouterie.

Der Sauerstoff allein kommt auch für viele Zwecke der chemischen Industrie, in der Metallurgie, in Laboratorien und in der Medizin in Verwendung.

Der Wasserstoff, wie er von den meisten Akkumulatoren- und chemischen Fabriken zum Löten- von Hart- oder Weichblei in Benutzung ist, wird auf chemische Weise hergestellt; indessen ist die Hitze der reinen Wasserstoffflamme nicht genügend, um bequem und rasch löten zu konnen, weshalb der Wasserstoff nach Art der Knallgasgebläse mit atmosphärischer Luft gemischt wird, unmittelbar bevor derselbe aus dem Lötrohr tritt. Es ist wohl richtig, dass der genannte Vorgang zur Erzielung starker örtlicher Erhitzung ausreicht, aber auf keinen Fall ist derselbe wirtschaftlich zu nennen, da das entzündete Gemisch kein reines Knallgas sein kann, vielmehr circa 80 % der eingeleiteten Luft [1]) zwecklos miterhitzt werden müssen.

Genaue Versuche haben ergeben, dass es möglich ist, eine Gasersparnis von 40 bis 50 % zu erzielen, wenn anstatt der atmosphärischen Luft reiner Sauerstoff mit dem Wasserstoff gemischt wird, wobei zugleich wegen der rascheren örtlichen Erwärmung das Arbeiten viel flotter vor sich geht. Die Lötstellen zeigen gegenüber solchen mit Wasserstoff und Pressluft hergestellten einen viel höheren Glanz und eine bessere Verbindung.

Die enorme Hitze, welche die reine Knallgasflamme entwickelt, erlaubt Hartlötungen selbst an grossen Stücken in verhältnismassig kurzer Zeit auszuführen; das Verfahren ist insbesondere geeignet, an im Feuer hart gelöteten Gegenständen undichte Stellen nachzulöten, ohne den Gegenstand nochmals ganz ins Feuer bringen zu müssen, wobei eine Gefahr für das Auflöten anderer Stellen besteht, und giebt die Möglichkeit an die Hand, sonst schwer zugängliche Stellen zu erreichen.

Berücksichtigt man den Umstand, dass aus Zink und Schwefelsäure dargestellter Wasserstoff recht teuer im Preise zu stehen kommt (etwa Mk. 2,— für 1 m^3) und die schmierigen Handhabungen mit den betreffenden Entwicklern mit erheblichem Zeitverlust verbunden sind, und dass ferner durchschnittlich 30—40 % an Arbeitszeit und mindestens so viel an Gas gespart wird, so ergeben sich für die Verwendung von elektrolytisch erzeugten Gasen bedeutende Vorteile.

[1]) Bekanntlich enthält die atmosphärische Luft in 100 Teilen: 78,35 Teile Stickstoff, 20,77 Teile Sauerstoff und 0,88 Teile Wasserdampf und Kohlensäure.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.*

Mehr und mehr steigert sich der Einfluss der Elektrotchemie auf allen Gebieten, rastlos wird an dem Ausbau derselben gearbeitet, und jedes Jahr bringt die Fulle neuer wissenschaftlicher Thatsachen, neuer praktischer Anwendungen. An diesen Erfolgen hat wesentlichen Anteil das immer weitere Ausdehnung gewinnende Studium der Elektrochemie auf unseren Hochschulen, welches besonders durch die Neueinrichtung von elektrochemischen Laboratorien gefördert wird. Wie ausserordentlich zweckmässig heutzutage solche Laboratorien ausgestattet werden, zeigen die Veröffentlichungen von R. Lorenz: Ueber die Starkstromanlage im elektrochemischen Laboratorium des eid-

genössischen Polytechnikums in Zurich[1]) und von K. Elbs: Ueber das physikalisch-chemische Laboratorium der grossherzoglich hessischen Landesuniversität Giessen[2]). Die Anforderungen, die an den elektrochemischen Unterricht zu stellen sind, werden von F. Foerster: Ueber die Rolle der Elektrochemie im chemischen Hochschulunterricht[3]) und von R. Lorenz in einem Vortrage: Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers, auf der 7. Hauptversammlung der deutschen Elektrochemischen Gesellschaft[4]) genau präcisiert. Dass die Elektrochemie heutzutage schon ein wichtiger Faktor im Kulturleben geworden ist, zeigen auch die Verhandlungen darüber auf dem 4. internationalen Kongress für angewandte Chemie zu Paris[5]) und die Erfolge derselben auf der Pariser Weltausstellung, über die auf dem Elektrochemikertag in Zürich Quinke[6]) und in besonders ausführlicher Weise W. Borchers in seiner Abhandlung: Ueber die Elektrochemie und ihre weitere Interessensphäre auf der Pariser Weltausstellung in Zts. f. E. VII 37, 45, 69, 77, 85, 93, 101, 125, 149, 189, 229 referierte. Erwähnt sei, dass letztere Abhandlung auch in Buchform erscheint.

Dem Wunsch, allgemein zu verwendende Bezeichnungen auch in der Elektrochemie einzuführen, trägt ein Vorschlag von M. Hollard[7]) Rechnung.

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Von besonderer Wichtigkeit für die theoretischen Verhältnisse und Erforschung der chemischen Eigenschaften, Zusammensetzung etc. der Elektrolyte ist die Bestimmung der Leitfähigkeit, und die Vervollkommnung der bekannten Methoden derselben wird von allen Seiten angestrebt. So beschreibt J. L. R. Morgan[8]) drei Neuerungen zu der Kohlrausch'schen Methode für Leitfähigkeitsmessungen, welche den Unterbrecher, die Bestimmung schlecht leitender Flüssigkeiten und die Art und Weise der Ablesung auf dem Brückendraht betreffen.

Die Leitfähigkeit und die Dissociation einiger Elektrolyte behandelt eine von W. Foster jun.[9]) veröffentlichte Arbeit, in welcher die spezifische und äquivalente Leitfähigkeit einer Reihe von Salzen und Säuren, sowie deren Temperaturkoeffizient zwischen 18 und 26° und die Dissociationsgrade mitgeteilt werden. Durch die Messung der Leitfähigkeit natriumsubstituierter Nitroparaffine hat O. Sulc[10]) festgestellt, dass dieselben gute Elektrolyte sind. Die Beziehungen zwischen der elektrolytischen Leitfähigkeit und der innern Reibung von Salzlösungen hat P. Massoulier Compt. rendus 130, 773 geprüft. F. Goldschmidt[11]) hat durch die Messung der Leitfähigkeit von wässerigen Ammoniaklösungen festgestellt, dass nur bei grösserer Verdünnung das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gilt, während bei höherer Konzentration die Werte rasch abnehmen. Bemerkenswerte Verschiedenheiten gegenüber wässerigen Lösungen zeigen, wie A. T. Lincolm[12]) gefunden hat, Elektrolyte in nicht wässerigen Lösungsmitteln. Zwar steigt im allgemeinen mit steigender Temperatur die Leitfähigkeit, doch findet dies meist nur bis zu einem Maximum statt, um dann wieder geringer zu werden. Eine Extrapolation der Leitfähigkeitswerte für unendliche Verdünnung ist nicht möglich, auch sind weder das Ostwald'sche noch das Rudolphi'sche Verdünnungsgesetz verwendbar, weil meist die molekulare Leitfähigkeit bei höherer Verdünnung sinkt. Die Nernst'sche Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und dissociierender Kraft des Lösungsmittels besteht zwar im allgemeinen, aber nicht immer übt die Polymerisation einen Einfluss aus.

Bekanntlich ist das flüssige Ammoniak ein wichtiges dissociierendes Lösungsmittel, über dessen Eigenschaften neuerdings wichtige Arbeiten veröffentlicht wurden. H. M. Goodwin[13]) hat die Dielektrizitätskonstante und die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks bestimmt. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante ergaben dieselbe viel niedriger als die des Wassers (22 bei —34°, gegen 52), was im Widerspruch mit der von Nernst gefundenen Beziehung steht. Die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks hat Goodwin zu $1,6 \cdot 10^{-4}$ und den Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit zu $0,011 \cdot 10^{-4}$ zwischen —30 und —12° gefunden. Wichtig ist die Beobachtung, dass wie bei Wasser die molekulare Leitfähigkeit von in Ammoniak gelösten Salzen mit der Verdünnung steigt.

Während nun aber Goodwin für seine Messungen das gewöhnliche Handelsammoniak

[1]) Zts. f. E. VI. 357.
[2]) Zts. f. E. VI. 525.
[3]) Zts. f. E. VI. 453.
[4]) Zts. f. E. VII. 201.
[5]) Diese Zeitschr. VII. 159, 179.
[6]) Zts. f. E. VII. 222.
[7]) Zts. f. E. VII. 139.
[8]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 1 u. 26.
[9]) Phys. Review 8, 258.
[10]) Zts. f. phys. Chem. 32, 625.
[11]) Phys. Zts. 1, 287.
[12]) Journ. phys. Chem. 3, 457.
[13]) Phys. Review 8, 38.

benutzte, stellte sich C. Frenzel[14]) ganz reines Ammoniak her. Dabei ergab sich nun in erster Linie, dass die Leitfähigkeit des flüssigen Ammoniaks wesentlich kleiner ist als oben angegeben, während der Temperaturkoeffizient grösser ist. Bei Zumischung von Wasser erhöht sich die Leitfähigkeit des Ammoniaks nicht besonders. Frenzel hat auch die anodische Polarisation bei der Zersetzung von Ammoniak durch den elektrischen Strom gemessen und drei Knickpunkte gefunden, welche beweisen, dass das Ammoniak als schwache dreibasische Säure anzusehen ist. Durch Messung der kathodischen Polarisation liess sich feststellen, dass die Wasserstoffentwicklung aus Ammoniak eine primäre ist. Bezüglich eines weiteren Lösungsmittels, des Wasserstoffsuperoxyds, konnte H. T. Calvert[15]) konstatieren, dass sich aus der Messung der Dielektrizitätskonstante einer wässerigen Wasserstoffsuperoxydlösung eine solche von 92,8 des reinen Wasserstoffsuperoxyds berechnet, so dass im Einklang mit der Voraussage Brühl's das Wasserstoffsuperoxyd, welches nach demselben keine Hydroxylgruppen enthält, wegen seiner disponiblen Valenzen eine abnorm hohe Dielektrizitätskonstante besitzt.

Die starken Elektrolyte fugten sich bisher nicht in das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz. H. Jahn[16]) glaubt, dass die Wanderungsgeschwindigkeit bei sehr starker Dissociation beeinflusst wird, er bestimmt deshalb aus zwei unabhängigen Messungen die Beweglichkeit der Ionen und findet, dass bei Berücksichtigung dieser das Ostwald'sche Gesetz auch für die starken Elektrolyte gilt.

Die Verwertung der Folgerungen aus der Dissociationstheorie bezüglich der Leitfähigkeit gemischter Lösungen oder der Elektrolyse solcher sowie zu andern physikalischen Konstanten ist in ausgedehntem Masse geschehen; J. G. Mac Gregor[17]) hat unter Verwendung der Dissociationstheorie Formeln für die elektrolytischen Vorgänge wässeriger Lösungen, welche zwei Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion enthalten, aufgestellt und die Giltigkeit derselben durch Versuche bewiesen. Eine weitere Arbeit von J. G. Mac Gregor[18]) handelt über die Berechnung der Dissociation komplexer Lösung gegebener Konzentration und das umgekehrte Problem. Die Veröffentlichung von E. H. Arcbibald: Beziehung der Oberflächenspannung und des spezifischen Gewichtes einiger Lösungen in Wasser zu ihrer Ionisation beweist, dass es mit Hilfe der Dissociationstheorie gelingt, die Oberflächenspannung um das spezifische Gewicbt der Mischungen von Kalium- und Natriumsulfatlösungen bei Konzentrationen von 0,05—0,4 Grammmolekülen pro Liter unterhalb der Grenzen eines Beobachtungsfehlers zu berechnen. Ebenso gelingt dies bezüglich des spezifischen Gewichtes bei Lösungen von Kaliumsulfat und Natriumchlorid. Eine gleiche Arbeit ist die von I. Barnes[19]) über die Leitfähigkeit, das spezifische Gewicht und die Oberflächenspannung wässeriger Lösung, die Kaliumsulfat und Kaliumchlorid enthalten. Eine weitere Veröflentlichung desselben Autors handelt über das Verhältnis der Viscosität von Mischungen verschiedener Salzlösungen zu ihrem Ionisationszustand.[20])

Die Dissociations-Konstanten sehr schwacher Säuren haben James Walter und W. Cormack[21]) mit Hilfe eines besonderen Apparates bestimmt.

Aus Versuchen über die Leitfähigkeit der Oxyde bei hohen Temperaturen schliesst I. Sohlmann[22]), dass die Leitfähigkeit eine periodische Funktion der Atomgewichte der betreffenden Elemente ist. A. Smithells, H. M. Dawson und H. A. Wilson[23]) halten es für sehr wahrscheinlich, dass die elektrische Leitung von Salzen in der Flamme eine elektrolytische, durch Ionen verursachte ist.

Bei der Elektrolyse geschmolzener Salze scheint in vielen Fällen und unter bestimmten Umständen das Faraday'sche Gesetz zu versagen. A. Helfenstein[24]) hat nun quantitative Versuche angestellt, bei denen die Ausbeute an Metall bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, um so die Ursache der Abweichungen, welche in dem bei diesen Temperaturen schon beträchtlichen Dampfdruck des Metalles liegt, festzustellen. Dass das Faraday'sche Gesetz auch für nichtwässerige Lösungen gilt, hat L. Kahlenberg[25]) durch die elektrolytische Abscheidung von Metallen aus solchen Lösungen nachgewiesen. Versucbe über das elektrochemiscbe Aequivalent des Kupfers und Silbers haben Th. W. Ricbards, E. Collins und G. W. Heimrod[26]) an-

[14]) Zts. f. E. VI. 477.
[15]) Ann. d. Phys. Wied. Ann. (4) 1, 483.
[16]) Zts. f. phys. Ch. 33, 545.
[17]) Diese Zeitschr. VI. 209, VII. 26.
[18]) Diese Zeitschr. VII. 104.
[19]) Diese Zeitschr. VII. 75.
[20]) Diese Zeitschr. VII. 134.
[21]) Proceed. Chem. Soc. 15, 208.
[22]) Elektrot. Zts. 26, 675.
[23]) Zts. f. phys. Ch. 32, 303.
[24]) Zts. anorg. Chem. 23, 255.
[25]) Journ. phys. Chem. 4, 349.
[26]) Zts. f. phys. Chem. 32, 321.

gestellt. W. Dittenberger und R. Diete[27]) haben die Ueberführungszahlen der von Hittorf und Salkowski schon gemessenen Säure H_2PtCl_4O bestimmt und gefunden, dass dieselbe mit denen der Platinchlorwasserstoffsäure in Einklang sind. Bei Zinnchlorid stellte sich heraus, dass das Zinn zur Kathode wandert. Das elektrochemische Aequivalent des Kohlenstoffs hat H. C. Phase[28]) durch elektrolytische Auflösung von Kohleanoden in Kalilauge zu 3,6 in naher Uebereinstimmung mit Coehn gefunden.

E. Müller beschreibt[29]) eine Vorrichtung zur Veranschaulichung der Wanderung und Ausscheidung der Ionen, einen ähnlichen Apparat hat auch F. Kohlrausch[30]) angegeben.

[27]) Wied. Ann. 68, 833.
[28]) Journ. phys. Chem. 4, 38.
[29]) Zts. f. E. VI. 589.
[30]) Zts. f. phys. Ch. 34, 559.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Starke Metallniederschläge in kurzer Zeit. (Nickel-Schnell-Plastik.) W. Pfanhauser. (Metallarb. 1900. 25. 310.)

Das Bestreben, in kurzer Zeit starke Nickelniederschläge zu erreichen, hat sich in unserer Elektroplattier-Industrie rasch Eingang verschafft, und der in letzter Zeit vom Verf. ausgearbeiteten und veröffentlichen Methode der Erzeugung von Kupfer-Galvanos in kurzer Zeit, reiht sich jetzt ein Verfahren an, dem er den Namen »Nickel-Schnell-Plastik« giebt.

Es war schon lange angestrebt, ein brauchbares Nickel-Plastik-Bad zusammenzustellen, um dem langgehegten Wunsch nach einem brauchbaren Nickel-Plastik-Bad nachzukommen. Jedermann, der mit Nickelbädern gearbeitet hat, weiss aus Erfahrung, dass es äusserst schwierig ist, Nickelniederschläge in der Stärke von Bruchteilen eines Millimeters darzustellen, ohne dass sich die Nickelschichte abblättert, aufrollt, oder wie der Praktiker zu sagen pflegt, »aufsteigt«. Wir haben nach eingehenden Versuchen eine Lösung gefunden, welche kohärente Nickelniederschläge von beliebiger Stärke zu erzeugen gestattet. Die hierfür bestgeeignete Stromdichte betrug 0,3 bis 0,4 Ampère pro Quadrat-Decimeter Warenfläche, also eine ziemlich normale Grosse, die es begreiflich erscheinen lässt, dass zur Erzielung eines Niederschlages von 1 mm Stärke 258 bis 194 Stunden benötigt wurden.

In der letzten Zeit ist es uns auf Grundlage der modernen elektro-chemischen Theorien und nach vielen Versuchen gelungen, ein Verfahren ausfindig zu machen, mit welchem ganz bedeutend rascher als bisher gearbeitet werden kann, so zwar, dass eine Nickelschichte von 1 mm Stärke in 8—9 Stunden zu erzeugen ist.

Der praktische Wert dieser Neuerung in der Elektroplattierung ist ganz unabsehbar; vor allem wird sich dieses Verfahren in Druckereien einbürgern, in denen man die Kupfer-Druckplatten oder Clichés vernickelt, um ihnen grössere Haltbarkeit zu verleihen. Besonders aber wird sie sich in den Schriftgiessereien nutzbar machen, wo die Formen zum Letternguss erzeugt werden! Bisher wurden diese Formen aus dem leicht verzundernden Kupfer galvanoplastisch erzeugt und erst in neuerer Zeit auf unsere Anregung auch aus Nickel, jedoch blieb trotz der eminenten Vorteile, welche Nickelformen infolge ihrer grösseren Feuerbeständigkeit und Härte gegen Kupferformen darbieten, die Nickelplastik im Hintergrund, lediglich der langen Arbeitsdauer wegen, die zur Herstellung des galvanischen Nickelniederschlages erforderlich war.

Jetzt, da diese einzige und wichtigste Schwierigkeit überwunden ist, wird die Nickelplastik ein ganz bedeutendes Feld in der Industrie erobern, nicht nur auf dem Gebiete der Nachbildungs-Präge- und Druck-Galvanoplastik, sondern auch in der Vernickelung von Metallfabrikaten. Man kann jetzt thatsächlich in 2—3 Minuten einen ebenso haltbaren und festhaftenden Nickelniederschlag auf Gebrauchsgegenstände erzielen, wozu man bisher mehrerer Stunden Zeit bedurfte, ein Vorteil, dessen Bedeutung jedermann einleuchten wird, wenn man berücksichtigt, dass dadurch nicht blos Zeit an Arbeit, sondern auch Raum für die Elektroplattierungs-Anlage gespart wird, da man mit einer bedeutend geringeren Bäderanzahl arbeiten kann, als mit gewöhnlichen Nickelbädern. Das auf diese Art niedergeschlagene Nickel ist äusserst homogen und hart, dabei sehr gut bearbeitungsfähig, nicht sprode, sondern elastisch, besitzt also Eigenschaften, wie sie durch kein anderes Verfahren erreichbar sind. Es ist leicht, Nickelbleche beliebiger Stärke, ebenso nickelplatierte Bleche darzustellen, wie es bis jetzt nur auf feurigem Wege durch Schweissen möglich war. Man wird Kupfer-, Eisen-, Messingbleche mit beliebig starken Nickelschichten elektrolytisch plattieren und diese zu feuerfesten Gebrauchsgegenständen wie zu Kochgeschirren, Oefen und so weiter verwenden können, denn es sind auch nur ganz geringe Schleif- und Polierkosten notig, um den so plattierten Blechen und Objekten Glanz zu verleihen, da das ausgeschiedene Nickel schon an und für sich ziemlich

glatt und glänzend ist, zur Knospenbildung, wie wir diese in der Kupfergalvanoplastik gewohnt sind und dort nur mit besonderen Kunstgriffen zu vermeiden vermögen, absolut nicht neigt, wenn die Anlage nach unserer Angabe ausgeführt wird.

Als Stromquelle dienen lediglich Gleichstrommaschinen, zum Unterschiede von den in Amerika mehrfach angestellten Versuchen mit kombinierten Gleich- und Wechselstrom-Anlagen behufs Erzielung stärkerer, nicht aufrollender Nickelschichten. Das Verfahren ist also leicht kontrollierbar, die Arbeit selbst sehr leicht regulierbar; natürlich ist die erforderliche stromliefernde Dynamomaschine entsprechend der anzuwendenden Stromdichten bis über 10 Ampère pro Quadrat-Decimeter Warenfläche mit höherer Stromleistung zu bauen und sind auch die Kraftkosten für diese raschere Arbeit höher, was aber durch die gesteigerte Leistungsfähigkeit und geringen Kosten für Zins und Arbeitslohn mehrfach gedeckt wird.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Sammlerelektrode mit Masseträger aus Isolierstoff. — William Moor Mc Dougall in East Orange, New Jersey, V. St. A. — D. R. P. 110929.

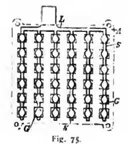


Fig. 75.

Der gitterförmige, aus nicht leitendem Stoff hergestellte Masseträger *A* ist von senkrechten Kanälen durchzogen, in welche die senkrechten Stege *S* des Stromleiters *L* eingeführt werden. Die in den Gitteröffnungen *G* liegenden Teile der Stege sind breitgedrückt, um den Leiter *L* in dem Gitter *A* festzulegen und gleichseitig seine Oberfläche zu vergrössern. In die Gitteröffnungen *G* wird die wirksame Masse eingestrichen.

Apparat zur Elektrolyse von Wasser. — Oskar Schmidt in Zürich. — D. R. P. 111131.

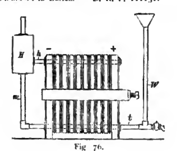


Fig 76.

Der Apparat, welcher zur elektrolytischen Darstellung von Sauerstoff und Wasserstoff dienen soll, ist nach Art einer Filterpresse gebaut. Er hat den Zweck, das von den Gasströmen mitgerissene Wasser in die betreffenden Elektrodenräume zurückzuführen, um so einerseits eine Ersparnis an dem Elektrolyten herbeizuführen, andererseits einen Verlust an Gas zu vermeiden.

Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der beiden Gasauslässe *h o* (*o* durch *h* verdeckt) je in einen Gasabscheider *H* mündet, welcher durch geeignete Rohrverbindungen *w t* mit dem die Zellen mit Wasser versorgenden Kanal *W* kommuniziert. Der Zufluss des Wassers wird dabei so geregelt, dass die Gasabscheider bis über die Einmündung der Gasrohre mit Wasser gefüllt sind. Die in die Gasabscheider unter Mitreissen von Wasser eintretenden Gase trennen sich hier von diesem, während das Wasser durch Fallrohr *W* in den Kanal *w t* tritt.

Sammlerelektrode aus übereinander liegenden Blechstreifen. — Sächsische Akkumulatoren-Werke, Aktiengesellschaft in Dresden. — D. R. P. 111264.

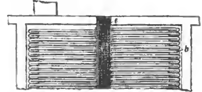


Fig. 77.

Die Elektrode ist aus einzelnen Bleistreifen *b*, die an dem einen Ende umgebogen sind, so aufgehaut, dass die geraden Enden der Bleistreifen sich in der Mitte überlappen. Mit dem Elektrodenrahmen werden die Streifen durch eine Lötnaht *c* verbunden. Letztere befindet sich entweder in der Mitte oder an jeder Seite des Rahmens. Im ersteren Falle sind die Streifen an den Rahmenseiten, im letzteren Falle in der Rahmenmitte frei beweglich und stützen sich gegenseitig. Die Umbördelung an dem einen bezw. die Ueberlappung an dem anderen Ende halten an den freien Enden der Streifen den parallelen Abstand derselben unter einander aufrecht.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Thompson, Silvanus P. **Michael Faradays Leben und Wirken.** Autorisierte Uebersetzung von Agathe Schütte und Dr. Heinrich Danneel. Mit einem Porträt und 22 in den Text gedruckten Abbildungen Halle a. S. 1900. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M. 9.—.

Das Leben und Wirken des grossen Altmeisters der Elektrotechnik kennen zu lernen, muss nicht nur auf jeden Elektriker, sondern auf jeden Gebildeten überhaupt einen grossen Reiz ausüben, besonders dann, wenn die Beschreibung desselben aus einer in jeder Hinsicht so berufenen Feder stammt, wie die des Verfassers es ist. Mit grossem Fleisse hat der letztere die auf Faraday Bezug habende Litteratur studiert und zusammengetragen und die Früchte seiner Studien in vorliegendem Werke niedergelegt. Dasselbe beschäftigt sich ebensowohl mit dem äusseren Lebensgange des grossen Forschers, wie mit einer ausführlichen Darstellung seiner wissenschaftlichen Arbeiten und seiner religiösen Ansichten, die ja bekanntlich auf die Gestaltung seines Lebensabends einen so entscheidenden Einfluss ausübten. Es ist mit Freuden zu begrüssen, dass die deutsche Ausgabe des Werkes in mustergiltiger Uebersetzung es auch den weitesten Kreisen ermöglicht, dem Inhalte des Buches näher zu treten und es ist nur zu wünschen, dass von dieser Gelegenheit auch der weiteste Gebrauch gemacht werde.

Kahlbaum, Georg W. A. Friedrich Wöhler, Ein Jugendbildnis in Briefen an Hermann von Meyer. Herausgegeben und mit Anmerkungen versehen. Leipzig 1900. Verlag von Johann Ambrosius, Barth. Preis M. 2·40, gebd. M. 3,40.

Diese Briefe, welche dem Zeitraum der Jahre 1818 bis 1824 entnommen sind, wird Jedermann mit grosser Befriedigung lesen. Sie gewähren ein anschauliches Bild der Ideen und der Arbeiten des jugendfrischen Wöhler; von frohem Humor und Schalkhaftigkeit durchweht, machen sie uns mit vielen Umständen aus Wöhlers Jugendjahren bekannt, die uns ein charakteristisches Bild des grossen Chemikers darbieten. Besonders wertvoll sind die vom Herausgeber mit grossem Fleisse gegebenen Anmerkungen und Erläuterungen, die das Verständnis mancher Stellen wesentlich erleichtern.

GESCHÄFTLICHES.

Wir machen unsere Leser auf den Katalog der **Maschinenfabrik E. Franke & Co. in Berlin NW., Schiffbauerdamm 33,** aufmerksam. Die Firma hat es sich seit Jahren zur Aufgabe gemacht, Formen und Giessmaschinen-Apparate zur Herstellung von Elektrodenträgern aller Art herzustellen und zwar sowohl für eigene als auch gegebene Konstruktionen. Um den Interessenten einen Ueberblick über verschiedenartige Konstruktionen zu bieten, ist in dem Kataloge eine Anzahl von Abbildungen der verschiedenartigen Elektroden resp. Träger zusammengestellt, welche auf von der Firma E. Franke & Co. ausgeführten Formen resp. Giessmaschinen hergestellt werden und in den bedeutendsten Akkumulatoren-Werken im Betrieb sind. Die der Uebersicht halber in Gruppen eingeteilten Konstruktionen umfassen A) Plantéplatten, B) Gitterplatten in Formen mit ineinandergreifenden Stempeln hergestellt, ohne besondere Bewegungsvorrichtung der Stempel, C) Gitter in Hartbleiausführung mit eingegossenem Weichbleikern, D) Gitterplatten, gegossen in Formen mit zurückziehbaren Stempeln in schräger, vertikaler, horizontaler, dachförmiger oder sonstiger Anordnung, E) Gitter in Formen gegossen mit aufeinanderliegenden Stempeln, F) Rahmen bezw. Masseplatten, G) Ansichten von Apparaten zum Bleilöten und Giessen, H) Ansichten von Giessformen resp. Maschinen.

Aus verschiedenen, direkt und indirekt ergangenen Anfragen hat die unterzeichnete Firma erfahren müssen, dass sie noch mehrfach mit der in Konkurs geratenen Firma J. C. Hauptmann & Co. in Stötteritz in Verwechslung gebracht wird. Um ferneren Irrtümern vorzubeugen, gestatte ich mir, Ihnen die ergebene Mitteilung zu machen, dass ich aus erwähnter Firma bereits im Jahre 1894 ausgeschieden bin und mein Austritt auch handelsgerichtlich eingetragen ist. Mein neues Unternehmen besteht seit Januar 1895, unter der handelsgerichtlich eingetragenen Firma **J. Carl Hauptmann,** Elektrotechnische Fabrik, Leipzig, Elisenstrasse 12.

In Gruppe IV, Klasse 19 der Pariser Weltausstellung zeigte die Firma **Heinrich Lanz in Mannheim** eine schwere Compoundlokomobile, die 10000ste Locomobile, die in ihren Werkstätten gebaut wurde. Die Maschine gewährte durch ihre imposante Grösse und die in allen Details zu Tage tretende Gediegenheit der Ausführung und der Bauart einen Anblick, der das Herz eines jeden Ingenieurs und Sachkundigen erfreuen musste.

Leider ist es bei dem uns zur Verfügung stehenden knappen Raum nicht möglich, auf die technischen Einzelheiten der Ausstellungsmaschine näher einzugehen, wir möchten jedoch nicht unterlassen, unseren Lesern durch nachstehende Zahlen ein Bild von der gigantischen Bauart der Maschine zu geben: Die Lokomobile ist 5,5 m hoch, 8,4 m lang und wiegt ca. 65000 kg. Die starken Schwungräder messen im Durchmesser 3200 mm und wiegen jedes für sich ca. 4700 kg. Der Zylinderkasten ohne Zubehörteile hat das respektable Gewicht von 6000 kg. Die Normalleistung beträgt 250 effektive Pferdekräfte, die Maximalleistung 460 Pferdekräfte.

Die Maschine ist eine sogenannte Halblokomobile, die bekanntlich heute in gewerblichen und industriellen Betrieben als motorische Kraft in ausgedehntem Masse verwendet wird. Sie arbeitet, wie schon angedeutet, nach dem Compoundsystem, ferner mit Einspritzkondensation und ist mit einer grösseren Anzahl Neuerungen ausgestattet, die eine Vervollkommnung in technischer Hinsicht bezwecken. So ist das Ausstellungsobjekt in seiner vortrefflichen Ausstattung, die allen Erfordernissen des modernen Fabrikbetriebes in wahrhaft verschwenderischer Weise gerecht wird, in hervorragendem Masse geeignet, das Ansehen der heimischen Maschinenindustrie unter den fremden Nationen zu vermehren und ihnen Achtung vor dem »Made in Germany« einzuflössen. Unsere Industrie bedarf solcher Akklamation, um den mehr und mehr sich zuspitzenden Konkurrenzkampf auf dem Weltmarkte siegreich führen zu können. — An dem allgemeinen Wettbewerb nahm die Firma Heinrich Lanz nicht teil, da deren Chef, Herr Geh. Kommerzienrat Lanz, als Vicepräsident des Preisgerichts in Klasse 19 (Dampfmaschinen, Lokomobilen, Kessel) zu fungieren die Ehre hatte.

Heinrich Lanz beschäftigt in seinen umfangreichen Betrieben ca. 3500 Arbeiter, und sind in den Werkstätten beständig über 900 Werkzeugmaschinen im Betriebe. Das Fabrikgelände in Mannheim, zum Teil noch unüberbaut, hat einen Flächeninhalt von ca. 400000 qm, und haben die darin befindlichen Normalspur-Schienen-

stränge eine Länge von 10 km, nicht eingerechnet die Anschlussgeleise zum Bahnhof. Der tägliche Verbrauch an Roheisen beträgt etwa 70000 kg. Die Lanz'sche Lokomobilfabrik ist mit einer jährlichen Produktion von 1500 Lokomobilen die grösste und leistungsfähigste in Deutschland.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21g. E. 6860. Erdelement als Blitzableiterprüfer. — Gustav Engisch, Madretsch, Schweiz.

Kl. 12g. Y. 159. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. Reginald John Yarnold, 44 Sternhold, Avenue, Streatham Hill, Surrey.

Kl. 40a. S. 13228. Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. — Amédée Sébillot, Paris.

Kl. 12a. D. 10215. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 21f. A. 6988. Einrichtung zum Betriebe von Nernstlampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. Sch. 15912. Einrichtung zur selbstthätigen Ausschaltung des Heizkorpers bei Glühlampen mit Leuchtkörpern aus zweiter Klasse. — Ernest Schattiner u. William Harmar, Norwich, England.

Kl. 21f. B. 25960. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leucht-, Heiz- und Widerstandskörper; Zus. z. Anm. B. 25488. — Wilh. Boehm, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 21g. V. 3915. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Voltohm, Elektrizitäts-Gesellschaft, A.-G. München, Landwehrstrasse 32.

Kl. 12i. S. 13170. Vorrichtung zur Darstellung von Ozon. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21g. J. 5742. Verfahren zur Nutzbarmachung des natürlichen elektrischen Erdstromes. Emil Jahr, Berlin, Stendalerstr. 18.

Kl. 21c. B. 25657. Feuersicherer isolierender Ueberzug aus schwer schmelzbaren Oxyden oder Salzen usw. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. A. 7114. Heizkorper für Nernstlampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. B. 26581. Verfahren zur Erleichterung des Stromüberganges zwischen unter Spannung stehenden Teilen eines Stromnetzes. — Dr. Fritz Blau u. Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Scharf & Co.), Wien.

Kl. 21g. A. 7135. Elektrolyt für Flüssigkeitskondensatoren mit Aluminiumelektroden. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. Q. 386. Verfahren zur elektrolytischen Ausfällung von Zinn in chemisch reinem Zustand. — Ernest Quintaine, Argenteuil, Frankreich.

Erteilungen.

Kl. 12n. 115463. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 12p. 115517. Verfahren zur Darstellung von ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. — Firma E. Merck, Darmstadt, Mühlstr. 33.

Kl. 21b. 115753. Galvanisches Element, Zus. z. Pat. 114740. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg.

Kl. 40a. 115746. Aus Portlandcement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurig flüssige Elektrolyse. — J. D. Darling u. Ch. L. Harrison, Philadelphia.

Kl. 21b. 115953. Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden, Zus. z. Pat. 100776 — A. Trihelhorn, Zürich.

Kl. 21f. 116141. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Firma Carl Pieper, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 21l. 116411. Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société Anonyme Suisse de l'Industrie Electro-Chemique »Volta«, Genf.

Kl. 48a. 116319. Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. — M. B. Ryan, London.

Kl. 12q. 116467. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Dr. W. Löb, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. 116456. Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren, P. Marino, Brüssel.

Kl. 21b. 116469. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — A. Ricks, Berlin, Hafenplatz 3.

Kl. 21b. 116470. Herstellung von Elektrodenplatten mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern, Zus. z. Pat. 116469. — A. Ricks, Berlin, Hafenpl. 3.

Kl. 21l. 116544. Verfahren zur Herstellung dauerhafter Leucht- und Heizkörperfassungen. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. 116627. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernstschen Glühkörpers durch einen elektrischen Heizkörper. — Dr. O. Pilling, Arnstadt i. Th., Lohmühlenweg 26 oder 29.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 12h. 140588. Gefässartiges Diaphragma mit verkehrt dachförmigem den Strom durchlassenden Boden. — Dr. Karl Kellner, Wien.

Kl. 21a. 140596. Elektrisches Relais mit Graphit- oder Kohlekontakten. — Prof. Braun's Telegraphie G. m. b. H., Hamburg.

Kl. 21b. 140595. Elektrode aus gewelltem Metallblech für galvanische Elemente. — F. Walloch, Berlin, Köpenickerstr. 55.

Kl. 21f. 140635. Elektrischer Leuchtkörper aus künstlichen Blumen und Blättern. — Georg Ehert, Sebnitz i. S.

Kl. 12h. 141049. Elektrolytischer Wasserzersetzungsapparat mit in einiger Entfernung vom Boden angeordneten und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unten perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzten Elektroden aus Blei oder Stahl. — M. U. Schoop, Koln a. Rh. Niederrichstr. 6.

Kl. 21b. 140948. Galvanisches Element mit besonderem Raum für chemische Präparate, in welchen ein von aussen kommendes Rohr zum Einfüllen von Flüssigkeit einmündet. — Emil Schwarzfeld, Berlin, Naunynstr. 52.

Kl. 21b. 142080. Akkumulator mit in gehörigem Abstande verschraubten, auf Rohren mit elastischen Wandungen ruhenden Platten. Junghanns & Kolosche, Leipzig.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. Heft 11. 1. Februar 1901.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.* (Fortsetzung aus Heft 9.)

7. Ueber den Potentialbegriff in mathematischer und physischer Hinsicht, insbesondere in seiner Bedeutung für die Contaktelektrizität.

Man findet ganz allgemein die Ansicht verbreitet, dass der Satz: »Aus der Potentialtheorie folgt, dass mit dem Phänomen der Berührungselektrizität das Auftreten einer elektrostatischen Doppelschicht notwendig verbunden ist«*), vollständige, unanfechtbare Gewissheit bedeutet. Wir haben jenen Satz schon fallen gelassen, indem wir eben annahmen, dass keine Potentialdifferenz an der Kontaktstelle zweier Metalle vorhanden ist. Man bedenkt gar nicht, dass die Folgerungen der Potentialtheorie sich aufbauen auf der Annahme separierter und separat aufeinander wirkender Quanta von elektrischem Fluidum (elektrischen Teilchen). Dass dies der Fall ist, beweist z. B., dass man meint, die Thatsache, dass sich die Elektrizität nur auf der Oberfläche der Leiter verteilt (wie man sich ausdrückt), sei nur eine Folgerung aus der Thatsache, dass 2 kleine elektrisierte Körper umgekehrt proportional dem Quadrat ihrer Entfernung aufeinander wirken. Dies ist nicht wahr. Diese beiden Thatsachen sind vollständig unabhängig von einander. Erst durch die Annahme elektrischer Teilchen, bezw. separiert auf einander wirkender Quanta elektrischer Fluida, erhalten sie Zusammenhang. Ohne diese Hypothese könnte man den Schluss gar nicht ziehen. Dessen ist man sich, wie es scheint, gar nicht bewusst; man hat es also hier wieder mit einer versteckten Hypothese zu thun. Jene 2 Thatsachen erhalten aber auch Zusammenhang durch das Maxwell'sche mechanische Modell eines elektrisierten Körpers. Ausserdem machte man bei obiger Schlussfolgerung noch die Verallgemeinerung, das für das Innere von Isolatoren geltende Coulomb'sche Gesetz gelte auch für das Innere der Metalle. Dies ist eine zweite durch die Erfahrung nicht begründete, stillschweigende Annahme, die notwendig ist, um den Satz von der Konstanz des Potentials in allen Teilen eines Leiters herleiten zu können. Will man also jene 2 weiteren Hypothesen (1. Existenz elektrischer Teilchen, 2. Coulomb's Gesetz gilt auch für das Innere der Leiter) nicht einführen, so muss man die letzte Thatsache (Konstanz des Potentials in allen Teilen eines Leiters) als eine fundamentale neue Thatsache hinstellen. Nach den neuen Ansichten ist nun die Hypothese von den ferner wirkenden elektrischen Teilchen falsch, daher die alte Ableitung nicht gestattet. Aber auch aus dem Maxwell'schen Ausdruck für

*) Nernst, Referat über Berührungselektrizität S. 11.

die Energie pro Volumeinheit folgt auch nicht diese Thatsache, die sich auch so ausdrücken lässt, dass man sagt, im Innern eines Leiters ist die elektrische Intensität $= 0$; daher dann das Potential $\varphi =$ konstant.

Eine andere neue Thatsache ist die, dass die elektroskopische Kraft, die an der Oberfläche einer Kugel vom Radius r den Wert $\frac{A}{r}$ hat, in der Entfernung nr vom Mittelpunkt den Wert $\frac{A}{nr}$ besitzt.

Wir wollen also zur Fixierung unserer Ideen einen speziellen Fall wählen, nämlich eine elektrisierte Kugel mit der Ladung A und dem Radius r. Nach Definition ist dann deren Potential $= \frac{A}{r}$; hier ist Potential nur eine mathematische Grösse. Mit einem Elektrometer verbunden bewirkt die Ladung einen bestimmten Ausschlag. Diesen Ausschlag wollen wir die elektroskopische Kraft nennen. Wir aichen unser Elektrometer so, dass einer x-fachen Ladung (bestimmt durch die mechanische Kraftwirkung auf einen kleinen elektrisierten Körper in bekannter Weise) eine x-fache elektroskopische Kraft entspricht. Dann sind elektroskopische Kraft der Kugel und Potential derselben einander gleich. In der Entfernung nr vom Mittelpunkt der Kugel ist das mathematisch definierte Potential $\frac{A}{nr}$. Es fragt sich, ob auch die elektroskopische Kraft $\frac{A}{nr}$ ist. Es ist zwar nichts bekannt geworden, dass dem nicht so wäre; aber damit ist es auch nicht sicher ausgemacht. Nur erneute Experimente können entscheiden. Wäre es nicht der Fall, so hätte das mathematische Potential keinen grösseren Wert für die Physik, wie eine metaphysische Erkenntnis der mathematischen Axiome und diese dann auf die wirkliche Welt angewandt Aussagen lieferten, denen nichts Wirkliches entspricht. Der berührte Punkt enthält also eine offene Frage schon für die Verhältnisse innerhalb ein und desselben Mediums. In der Entfernung nr war das Potential $\frac{A}{nr}$ und diese Beziehung gilt für alle Medien. Wir nehmen an, im ersten Medium wäre die elektroskopische Kraft auch $\frac{A}{nr}$ in der Entfernung nr. Werde der Potentialwert an der Oberfläche der Kugel im ersten Medium, $\frac{A}{r}$, allgemein mit P_r bezeichnet und ist es in der Entfernung nr: P_n, so braucht physisch Pn durchaus nicht gleich $\frac{1}{n} P_r$ zu sein, mathematisch dagegen ist immer $Pn = \frac{1}{n} P_r$. Nehmen wir an, das physische Potential wäre für irgend ein Medium in der Entfernung $n r$ $P_n = \frac{k}{n} P_r$, so kann k eine Funktion der Entfernung sein und braucht für die verschiedensten isotropen Medien nicht einmal denselben Wert haben, so dass also jedem Medium m noch ein bestimmter Koeffizient, aber auch Funktion k_m zukäme. Aus der fallen gelassenen Annahme separierter elektrischer Teilchen folgt freilich $k_1 = k_2 = \cdots = x_m = 1$. Es ist also eine neue Thatsache, wenn $P_n = \frac{1}{n} P_r$.

Die 3 Thatsachen: 1. 2 kleine elektrisierte Körper wirken aufeinander umgekehrt prop. dem Quadrat der Entfernung, 2. die elektroskopische Kraft ist konstant an der Oberfläche der Leiter, 3. die elektroskopische Kraft ist umgekehrt prop. der Entfernung, zusammen kombiniert geben das Maxwellsche Modell eines elektrisierten Körpers.

In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential haben wir gesehen, dass infolge der inneren Bewegungen eines Körpers ein Druck auf den in ihm enthaltenen Aether ausgeübt wird, der für einen bestimmten Zustand des Körpers einen ganz bestimmten Wert hat, unabhängig von Form und Grösse des Körpers. Wie man auch Form und Grösse ändern mag, der Druck bleibt konstant. Dieser Druck ist eine physische Konstante im wahren Sinne des Wortes, für den bestimmten Zustand des Körpers. Anderseits ist die elektroskopische Kraft eines galvanischen Elementes z. B., im Allgemeinen auch unabhängig von Form und Grösse desselben, daher liegt es nahe, sie zu identificieren. Wir wollen diesen Druck die absolute elektroskopische Kraft nennen.

Wir haben gesagt, das physische Potential eines Körpers soll x mal so gross sein, wenn die Elektrizitätsmenge x mal so gross wird.

Unsere absolute elektroskopische Kraft ist y mal so gross, wenn der Druck im Innern des Leiters y mal so gross ist.

Es ist noch eine offene Frage, ob das physische Potential und die absolute elektroskopische Kraft immer gleiche Werte haben, gerade so wie die Angaben eines mit einem beliebigen Stoff hergestellten Thermometers

im allgemeinen nicht dieselben Temperaturwerte liefert wie ein Thermometer, welches die absolute Temperatur angiebt.

Die Frage, ob der Druck, welcher durch die Wärmebewegung erzeugt wird und für einen bestimmten Zustand eines Körpers, unabhängig von Form und Grösse, einen bestimmten Wert hat, wirklich das Potential ist, bedarf noch einer näheren Untersuchung.

Zwischen 2 Körpern, innerhalb welcher keine Strömung des Aethers stattfindet, herrscht gleicher Aetherdruck. Hiernach hätte der Druck eine Eigenschaft wie das Potential. Denken wir uns, der Aether der Umgebung des Körpers verhalte sich wie ein festelastischer Körper, so werden in demselben Spannungen durch jenen Druck erzeugt. Denken wir uns weiter in verschiedenen Entfernungen kleine Aushöhlungen, an irgend einer Stelle der Umgebung gemacht, so wird der Druck im Innern derselben durchaus nicht proportional $\frac{1}{nr}$ variieren, wenn nr die Entfernung der Höhlung vom Mittelpunkt der Kugel, welche Gestalt wir für unseren Körper vorausgesetzt haben. Für den idealen Fall, dass die Umgebung sich wie ein festelastischer inkompressibler Körper verhält und die geweckten Körper proportional den Verschiebungen sind, werden die Drucke mit wachsender Entfernung nr abnehmen wie $\frac{1}{(nr)^2}$. Hiernach wäre fur die Oberfläche der Kugel der Druck $\mathfrak{E}$ proportional $\frac{1}{r^2}$, sagen wir $\mathfrak{E} = \frac{a}{r^2}$. Dieses $\mathfrak{E}$ hätte dann im ganzen Innern denselben Wert. Es wäre also nicht das mathematisch definierte Potential; unsere elektroskopische Kraft wäre also dann die mathematisch definierte elektrische Intensität. Diese Intensität müsste für jeden Körper von bestimmtem Zustand unabhängig sein von Form und Grösse desselben, folglich also das mathematisch definierte Potential mit Form- und Grössewechseln, für eine grosse Kugel aus bestimmtem Material einen anderen Wert haben, als für eine kleine Kugel; für ein grosses oder auch nur anders geformtes galvanisches Element einen anderen Wert, als für ein kleines. Die Erfahrung lehrt, dass dieses nicht der Fall ist. Die Potentialdifferenz der Elektroden bleibt konstant, die elektrische Intensität aber wechselt mit der Form der Elektroden und deren Grösse. Endigt also eine Elektrode in eine grosse Kugel, so ist der Wert der Intensität an der Oberfläche dieser anders, als wenn sie in eine kleine Kugel endigte, wieder anders, wenn sie in eine Platte endigt. Daraus folgt, dass sich die Umgebung unseres Körpers nicht wie ein festelastischer Körper verhalten kann. Wir müssen uns ein solches Medium ausdenken, das uns erlaubt, uns Rechnung zu geben von der Thatsache, dass der Druck mit dem Potential zusammenfällt. Dies wird durch Maxwells Medium erreicht. Dasselbe ist so konstruiert, dass der Druck in einer kleinen Höhlung in der Umgebung umgekehrt proportional der Entfernung der Höhlung vom Centrum der Kugel variiert. Damit können wir eine physikalische Thatsache erklären. Es giebt aber andere, die mit dem Medium, das allein dieser Thatsache Rechnung trägt, ebenso wenig sicb erklaren lassen, als die letztgenannte Thatsache durch cin rein elastisches Medium. Wir mussen also das Medium konstruktiv so ausdenken, dass es auch diese erklären kann. Man kommt dann darauf, dass sich der Aether wie ein Wirbelschwamm verhalten müsse. Man findet vielfach in der Litteratur angegeben, die elektrischen Erscheinungen verhielten sich wie Erscheinungen, die sich an einem elastischen Medium abspielen. Dies ist vollständig falsch. Alle die Leute, die dies schreiben, sind noch in dem Glauben, dass das Potential etwas rein mathematisches sei, das keine physische Existenz habe, dem in dem Medium, in und an dem sich die elektrischen Erscheinungen abspielen, nichts Aufweisbares entspräche, dass es nur eine Grösse zum Rechnen sei, oder aucb eine Arbeit, welche gegen die elastischen Kräfte des Mediums eventuell geleistet werden müsse. Gerade die letztere Deutung ist sehr beliebt und hat zu den grössten Verwirrungen geführt inbezug auf die richtige Auffassung von Potential. Sie konnte nur durchgeführt werden, weil die Arbeitsleistung nur von den beförderten Elektrizitätsmengen abhängt und zufälligerweise unabhängig von dem Weg ist, der dabei zwischen 2 Punkten mit verschiedenen Potentialen eingeschlagen wird. Daraus wäre aber nur zu schliessen, dass das Medium symmetrische Arbeitseigenschaften um die Verbindungslinien der 2 Punkte besitzt. Hier lag auch die grösste Schwierigkeit, die ich zu überwinden hatte, um den von der Wärmebewegung erzeugten, von mir berechneten Aetherdruck, der doch eine rein mechanische Grösse war, mit elektrischen Grössen in Beziehung zu bringen. Denn nach den zuletzt dargelegten Anschauungen musste dieser Aetherdruck, der unabhängig von Form und Grösse eines Metallstückes

war, die elektrische Intensität sein. Die Erfahrung zeigt aber, dass das, was in der Natur unabhängig von Form und Grösse ist, das Potential ist. Daraus folgt notwendig, dass sich der Aether nicht wie ein festelastischer Körper verhalten kann. In dieser Notlage befand ich mich noch im Jahre 1893 mit meinen Anschauungen über Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse. Um nun alles in konsequente Uebereinstimmung zu bringen, ging ich schon daran, mir eine neue Hypothese über die Natur oder das Wesen eines elektrisierten Körpers zu bilden („nehmen wir von vornherein an, dass die Elektrisierung durch jene Vergrösserung des intermolekularen Aetherdruckes hervorgerufen wird etc.")[1]), konsequent die Idee verfolgend, dass die Folgerungen aus der Schwingungstheorie des Lichtes und der Theorie, wonach die Wärme eine innere Bewegung ist, richtig sein müssen, da lernte ich Maxwells erste Abhandlung kennen, und es fiel mir wie Schuppen von den Augen, indem ich nun sah, dass diejenigen, welche sagten, nach Maxwell waren die elektrischen Erscheinungen durch elastische Verschiebungen in der Umgebung des elektrisierten Körpers verursacht, nicht ganz Recht hatten. Freilich hatte Maxwell in seinem grossen Lehrbuch, das ich bis dahin nur gekannt hatte, seine frühere Ansicht verlassen und die elektrischen Erscheinungen nur als elastische Verschiebungen des Aethers, die er elektrische Verschiebungen nannte, aufgefasst.[2]) Zu seiner ersten Hypothese über die Natur eines elektrisierten Körpers und damit zu seiner ganzen Theorie der Elektrizität ist Maxwell unstreitig gekommen durch das Nachdenken über die von Faraday oft und mit vielem Nachdruck vertretene Anschauung, dass zwischen Leitern und Isolatoren kein prinzipieller Unterschied bestehe, sondern nur ein gradueller. Daraus erklärt sich dann sofort die Thatsache, dass das Potential umgekehrt wie die Entfernung abnimmt, indem man eben Strömungen von den geladenen Körpern ausgehend bezw. hinlaufend denkt. Es ist dann nämlich inbezug auf das Potential alles genau so, wie bei einem von einem galvanischen Strom durchflossenen Leiter von überall gleichem Querschnitt und überall gleicher Leistungsfähigkeit, der zwischen den Elektroden eines galvanischen Elementes ausgespannt ist. Auch hier verandert sich das Potential umgekehrt proportional der ersten Potenz der Entfernung von den Elektroden. Hereinziehung der weiteren Thatsache, dass die von der Potentialtheorie mit Hilfe elektrischer Teilchen gezogenen Schlüsse sich im allgemeinen bestätigen, führt zur zellenförmigen Konstitution des Aethers.

Würde sich der Aether in Leitern wie eine Flüssigkeit, in Isolatoren wie ein festelastischer inkompressibler Körper verhalten, würde also durch das Medium, an dem sich die elektrischen Erscheinungen abspielen, keine Strömung erfolgen, wie durch das Maxwell'sche, so gäbe es eine Grösse, die konstant bliebe für jede beliebige Form und Grösse eines Metallstückes, die aber nicht das mathematisch definierte Potential wäre. Letzteres würde seine Bedeutung für die Rechnung behalten, solange Maxwells Wert für den Energieinhalt der Volumeinheit gilt. Wäre die Umgebung des elektrisierten Körpers also festelastisch, der Aether im Metall flüssig, so müsste $\mathfrak{E}$ konstant sein auf der Oberfläche. Also nur die Beschaffenheit des Mediums hat Schuld, wenn das mathematische definierte Potential wirklich konstant ist an der Oberfläche. In einem solchen Medium, durch das keine Strömung stattfindet, wäre auch die Energie in der Volumeinheit $\frac{\mathfrak{E}^2}{8\pi}$ (denn die Entwicklungen S. 7 bis 10 in der Abhandlung „Das thermoelektrische Potential" behielten im Wesentlichen ihre Geltung), aber ein Apparat, der auf Aetherdruck reagierte (Elektrometer) würde nicht die Grösse angeben, welche wir Potential nennen, sondern die elektrische Intensität. Diese würde sich als Druck in dm Drahte (wo sich der Aether wie eine Flüssigkeit verhält) bis zum Apparat fortpflanzen. Hätte Poynting gesehen, dass zur Bestimmung des elektrischen Zustandes eines Raumelementes auch, neben elektrischer und magnetischer Intensität, noch das Potential gehört, so würde er nicht zu der widersinnigen Folgerung gekommen sein, dass auch bei stationärem Strom die Wärme, welche im Schliessungskreis eines galvanischen Elementes zum Vorschein kommt, von der Umgebung durch die Oberfläche des Schliessungsdrahtes eingeströmt ist, von den „Sitzen der E. M. K." aus; denn im Innern von Isolatoren kann nur durch zeitliche Veränderungen von $\mathfrak{E}$ Energie übertragen werden, aber nicht, wenn $\mathfrak{E}$ konstant ist, der Zeit nach. Aber durch Leiter kann selbst unter dieser Beschränkung noch Energie übertragen werden. Selbst wenn in einem elektromagnetischen Felde gleichzeitig in Isolatoren

[1]) Das thermoelektrische Potential. S. 6.
[2]) Lehrbuch der Elektrizität u. des Magnetismus I, § 59. „Plan u. Anlage dieses Buches."

und Leitern elektrische Bewegungen stattfinden, kann man nicht sagen, die in den Leitern auftretende Energie wäre ganz durch die Isolatoren zugeleitet. Die elektrische Energie kann eben auf zweierlei Weise übertragen werden, durch Leitung und durch Strahlung oder Induktion. Das Poyntingsche Theorem bezieht sich eben nur auf die zweite Art der Uebertragung, und behaupten, es gelte auch für die erste hiesse eine Thatsache wegleugnen, nämlich die der Leitung, und wäre soviel als zu sagen, es gäbe nur Strahlung allein.

Das eingeprägte Potential ist also eine physikalische Grösse, wie die Temperatur. Auch es wird durch Veränderung des Wärmezustandes ebenso verändert, wie die letztere, und wir könnten es ganz zweckmässig die elektrische Temperatur des Körpers nennen, im Gegensatz zu der Grösse, welche man schlechthin Temperatur nennt. Letztere könnte man zum Unterschied die mechanische Temperatur nennen, da sie objektiv durch den calorischen Effekt der Ausdehnung angezeigt wird, oder auch, da sie im Allgemeinen ein Mass für das subjektive Gefühl der Wärmeintensität darstellt, die calorische Temperatur. Da der Name „eingeprägtes Potential, den Gegensatz zu mitgeteiltem Potential" hervorheben soll, so könnte man auch sagen, in der Wärmelehre giebt es nur eingeprägte Temperaturen, oder die mechanische Temperatur ist eingeprägt, nicht mitgeteilt.

Maxwell betrachtet sowohl in seinem grossen,[1]) als auch kleinen[2]) Lehrbuch der Elektrizität die Analogie zwischen Temperatur und Potential und kommt zu dem Schluss, dass diese Analogie Grenzen besitzt: „Eine andere Grenze für die Analogie ist die, dass die Temperatur eines Körpers nicht geändert werden kann, ohne Aenderung seines physikalischen Zustandes, die Dichtigkeit, Leitungsfähigkeit, die elektrischen Eigenschaften u.s.w. andern sich alle, wenn die Temperatur steigt. Das elektrische Potential dagegen, welches das Analogon der Temperatur ist, ist nur ein wissenschaftlicher Begriff. Wir haben keinen Grund dafür, das Potential als Bezeichnung für einen physikalischen Zustand anzusehen." Wir können nun sagen, zwischen dem eingeprägten Potential und der Temperatur giebt es keine Grenzen der Analogie. Beide sind nur verschiedene Formen, in welcher die Intensität ein und desselben Agens, oder ein und derselbe Zustand, in welchen jenes Agens einen Körper versetzt, sich äussert und gemessen werden kann. Alle Aussagen Maxwells über die Grenzen der Analogie zwischen Potential und Temperatur würden also hinfällig, wenn man sie auf das eingeprägte Potential (elektrische Temperatur) bezöge. —

[1]) S. 380—382.
[2]) S. 56.

Die Kontaktwirkung der Metalle ist eine Thatsache. Die Ursache dieser Wirkung wurde von Volta elektromotorische Kraft genannt. Diese Volta'sche elektromotorische Kraft ist also unser eingeprägtes Potential, oder die elektrische Temperatur, oder die elektrisierende Kraft der Wärme, oder das thermoelektrostatische Potential, oder der osmotische Druck. Alle diese Namen bedeuten ein und dieselbe Eigenschaft eines Körpers.

Alle auftretenden Ladungen durch Kontaktwirkung sind Veränderungen der Intensität $\mathfrak{E}$ bei konstantem physischen Potential. Da das mathematische Potential V mit der Intensität $\mathfrak{E}$ zusammenhängt nach der bekannten Gleichung $\mathfrak{E} = \frac{dV}{dn}$, so muss man von einer Veränderung von $\mathfrak{E}$ auf eine Veränderung von V schliessen. Da man gewöhnlich V als die wirkende Urvariable annimmt, so ist dies mathematisch richtig, aber in der Natur ist die Sache ganz anders. Da verändert sich beim Kontakt primär $\mathfrak{E}$ und dahinter geht weiter nichts vor sich, das dem sich verändernden $\int \mathfrak{E} dn$ in der Natur entspräche. Aus der Gleichung $\mathfrak{E} = \frac{dV}{dn}$ muss man schliessen, dass das darin enthaltene V auf der Oberfläche eines Zn Cu-Paares nicht konstant ist. Unser physisches Potential ist aber eine Grösse, die konstant ist auf der Oberfläche und im Innern des Paares. Also sind beide verschieden und für diesen Fall nicht einmal einander proportional.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Auf dem Gebiete der elektromotorischen Kräfte sind sehr wichtige Arbeiten veröffentlicht worden. W. Nernst kritisiert[31]) die Lippmann-Helmholtz-Theorie der Elektro-Kapillarität, empfiehlt an Stelle der Calomelelektrode eine Wasserstoffelektrode und giebt gleichzeitig die Potentiale an, die verschiedene Elektroden gegen dieselbe haben. Umfangreiche Untersuchungen über die elektromotorische Wirksamkeit der elementaren Gase hat E. Bose[32]) angestellt. L. Kahlenberg[33]) hat die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und ihren Salzlösungen in verschiedenen Lösungsmitteln nach der Poppendorff'schen Methode unter Zuhilfenahme der Kalomelelektrode gemessen, wobei er allerdings die an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten entstehende Spannung vernachlässigen musste, weil dieselbe nicht gemessen oder berechnet werden konnte. Aus den Versuchen ergiebt sich, dass die Lösungstension der Metalle in den verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschieden ist. Eine neue Brücke zur Bestimmung der elektromotorischen Kräfte mit Hilfe des Lippmann'schen Elektrometers, bestehend aus einem Manganindraht von 1 Meter Länge und 50 Ohm Widerstand, sowie 13 Spulen von gleichem Widerstand, welche in den Stromkreis eines Leclanché-Elementes eingeschaltet sind, dessen elektromotorische Kraft durch einen Vorschaltwiderstand auf genau 1,4 Volt eingestellt ist, beschreibt T. Livingston, R. Morgan[34]). Durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Kette Zn / $^1/_{10}$ n · Zn Cl_2 (alkoholische Lösung) $^1/_{10}$ n Zn Cl_2 (wässerige Lösung) / Zn bestimmten H. C. Jones und A. W. Smith[35]) die Lösungstension von Zink in Aetylalkohol, die $^1/_{10^9}$ der in wässeriger Lösung beträgt. — Gegen die Nernst'sche Theorie des Lösungsdrucks wendet sich R. A. Lehfeldt[36]), wird aber von F. Krüger[37]) verschiedener Rechenfehler überführt. — Kendrick[38]) hat aus Konzentrationsketten auf thermodynamischem Wege die Ueberführungszahl von Schwefelsäuregemischen im Bleiakkumulator bestimmt.

Die elektromotorischen Kräfte des Clark- und Weston-Normal-Elementes bei verschiedenen Temperaturen hat W. Marek[39]) nach den von der physikalisch-technischen Reichsanstalt gegebenen Formeln berechnet, während H. T. Barnes[40]) das Verhältnis der elektromotorischen Kräfte des Clark- und Weston-Elementes neu bestimmt hat. Ernst Cohen[41]) findet, dass wegen der Existenz eines unterhalb 23° instabilen β Cadmiumamalgams, wodurch die elektromotorische Kraft verändert wird, das Weston-Element nicht als Normal-Element brauchbar ist. Gegen die Meinung Cohens halten aber W. Jäger und St. Lindeck[42]) das Weston-Element für genannten Zweck als vorzüglich geeignet, da sie nie Abweichungen konstatieren konnten.

Durch die Bestimmung der elektromotorischen Kraft eines Elementes Hg / rotes Hg O / Ka OH / gelbes Hg O / Hg (von 0,000685 Volt) und des Temperaturkoeffizienten will Cohen[43]) bewiesen haben, dass rotes und gelbes Quecksilberoxyd nicht identisch sind, sondern verschiedenen Energieinhalt besitzen. Dagegen wendet sich W. Ostwald[44]), indem er darthut, dass die Korngrösse des Oxydes von wesentlichem Einfluss auf die das Potential bestimmende Löslichkeit ist. Er gelangt weiterhin zu einer Formel für die Berechnung der Oberflächenenergie zwischen festen und flüssigen Körpern aus zwei zu verschiedener Korngrösse gehörigen Löslichkeitswerten. — Clara Immerwahr[45]) hat die elektromotorischen Kräfte von Kupfer in mit Kaliumnitrat erhaltenen Suspensionen von Kupferniederschlägen gemessen, um die Kupferionenkonzentrationen und damit die Löslichkeit der wichtigsten Kupferniederschläge festzustellen.

E. Müller[46]) giebt eine Methode an, durch welche die Reaktionsspannungen bei der Zerlegung von Elektrolyten mittelst des Kapillarelektrometers gemessen werden können. Dieselbe hat allerdings Le Blanc schon früher benutzt. Unter Benutzung dieser

[31]) Zts. f. E. VII 253.
[32]) Zts. f. phys. Chem. 34, 700.
[33]) Journ. phys. Chem. 3, 379.
[34]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 202.
[35]) Amer. Chem. J. 23, 397.
[36]) Zts. f. phys. Chem. 32, 359.
[37]) Zts. f. phys. Chem. 35, 18.
[38]) Zts. f. E. VII. 52.
[39]) Ann. d. Phys. (4) 1, 617.
[40]) Journ. phys. Chem. 4, 339.
[41]) Zts. f. phys. Chem. 34, 621.
[42]) Zts. f. phys. Chem. 35, 98.
[43]) Zts. f. phys. Chem. 34, 69.
[44]) Zts. f. phys. Chem. 34, 495.
[45]) Zts. anorg. Ch. 24, 269.
[46]) Zts. f. E. VI. 543.

Methode hat er Versuche zur Bestimmung des Entladungspotentials des Chlors ausgeführt[47], nachdem er durch theoretische Ueberlegungen dazu kam, die bisher bekannte Zahl für zu niedrig zu halten. — Die bei der Bestimmung der Polarisation in geschmolzenen Salzen beobachtete Erniedrigung derselben konnte R. Lorenz[48]) auf einen Reststrom zurückführen, der dadurch zustande kommt, dass Metalldampf und Anion zu einander diffundieren. Bei steigender Temperatur nimmt der Reststrom mehr und mehr zu, wodurch gleichzeitig eine Erniedrigung der Metallausbeute herbeigeführt wird. Die Abweichungen werden geringer bei grösserem Elektrodenabstand und grösserer Stromdichte.

Die Thatsache, dass die Wasserzersetzung zwischen Platinelektroden schon bei 1,7 Volt eintritt, während der Bleiakkumulator, der doch durch Wasserzersetzung geladen wird, 2 Volt Spannung zeigt, findet nach W. Nernst und F. Dolezalek[49]) ihre Erklärung in den Versuchen von Caspari, wonach die Wasserstoffentwicklung an einer Bleiplatte erst bei etwa 0,3 Volt höherer Spannung erfolgt als an einer Platinplatte. Dieser Erklärung stimmen Strasser und Gahl[50]) bei und konstatieren ferner, dass der Betrag dieser Ueberspannung je nach dem Material der Bleielektrode verschieden ist, am grössten ist sie bei festem metallischem Blei, kleiner bei Bleischwamm, noch geringer bei antimonhaltigem Blei.

Eine besondere Stellung unter den Metallen bezüglich seines elektromotorischen Verhaltens nimmt nach den Untersuchungen Hittorf's das Chrom ein. Wie nun dieser berühmte Forscher auf der 7. Jahresversammlung der deutschen elektrochemischen Gesellschaft in einem Vortrag darlegte[51]), sind auch andere Metalle, so z. B. Eisen, Nickel und Cobalt, unter bestimmten Bedingungen passiv und zwar nicht infolge einer Oxydschicht, wie man früher glaubte. W. Ostwald[52]) hat nun gefunden, dass dieser Zustand des Chroms ein periodischer ist; so findet die Auflösung des Chroms in Säuren mit wechselnder Intensität statt, wobei Schwankungen der elektromotorischen Kraft des Chroms auftreten. Auf dieses Verhalten des Chroms gründen F. Livingston, R. Morgan, W. A. Duff[53]) eine Vorrichtung zum Gleichrichten von Wechselströmen. Macht man im Element $Cr / H_2SO_4 / Pt$ das Chrom zur Kathode, so geht der Strom ungehindert durch, wird es aber Anode, so verhindert es den Stromdurchgang bis zu einer Spannung von 75 Volt; macht man nun das Platin wieder zur Anode, so geht abermals erst bei 75 Volt ein Strom hindurch. Aus diesem dem Aluminium entgegengesetzten Verhalten ergiebt sich eine Bestätigung der Meinung Hittorf's über den inaktiven Zustand. — Durch die Aufstellung einer Polarisationskurve oder die Bestimmung des Punktes der Stromstärke, bei dem eben Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftritt, hat H. Goldschmidt[54]) die Reaktionsgeschwindigkeit bei elektrolytischen Reduktionen zu messen versucht. Beobachtungen über die Polarisation von Ferrocyankupfermembranen in Kupfersulfatresp. Zinksulfatlösungen mit Kupfer- resp. Zinkelektroden und über die Beschaffenheit der Membranen hat B. Moritz[55]) angestellt.

Die theoretischen Verhältnisse der Elektrolyse von Alkalichloriden, die noch immer wenig sicher sind, wurden von einer Anzahl von Forschern zu klären gesucht. Besonders F. Foerster hat eine grosse Zahl der umfangreichsten und glänzendsten Arbeiten darüber veröffentlicht. In der Polemik mit Wohlwill weist dieser die Aussetzungen Foersters zurück[56]). Zur Kenntnis der anodischen Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen betitelt sich eine Abhandlung von F. Foerster und H. Sonneborn[57]), worin sie darthun, dass bei Ausschluss der Bildung von Chlorsauerstoffverbindungen an der Anode nur wenig Sauerstoff entwickelt wird und demgemäss nur eine geringe Salzsäurebildung eintritt. Die bei der gewöhnlichen Elektrolyse erhaltenen grösseren Sauerstoffmengen rühren daher, wie schon früher von Foerster nachgewiesen, von ClO-Ionen im anodischen Elektrolyten her. Eine Bestätigung der von Müller und Foerster[58]) bei der Elektrolyse von Kaliumchlorid erhaltenen Resultate liefern die Versuche von A. Brochet[59]), von dem eine weitere Abhandlung über die elektrolytische Bildung des Kaliumchlorats in den Compt. rend. 130, 718 vorliegt. A. Sieverts[60]) hat Versuche angestellt, um die merkwürdigen Unterschiede der Versuche Schoops[61]) mit

47) Zts. f. E. VI. 581.
48) Zts. f. anorg. Chem. 23, 97.
49) Zts. f. E. VI. 549.
50) Zts. f. E. VII. 11.
51) Zts. f. E. VII. 168.
52) Zts. f. phys. Chem 35, 33.
53) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 331.
54) Zts. f. E. VII. 263.
55) Zts. phys. Chem. 33, 513.
56) Zts. f. E. VI. 140.
57) Zts. f. E. VI. 597.
58) Zts. f. E. VI. 11.
59) Compt. rend. 130, 134.
60) Zts. f. E. VI 364.
61) Zts. f. E. II. 209.

den von Foerster erhaltenen aufzuklären und gleichzeitig zu erfahren, worin die stärkere Bleichkraft der elektrolytisch hergestellten Hypochloridlösung gegenüber der gewöhnlichen Chlorkalklösung begründet ist. Durch die Untersuchung wurde dargethan, dass dies von freier unterchloriger Säure herrührt. Eine umfangreiche Abhandlung über die Kochsalzzerlegung haben R. Lorenz und H. Wehrlin[62]) veröffentlicht, welche besonders auch wegen der Apparatenanordnung interessant ist.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass R. v. Heuser[63]) die Möglichkeit der Elektrolyse ohne Elektroden erörtert. Die vorgeschlagene Versuchsanordnung wird aber von A. Heil[64]) einer abfälligen Kritik unterworfen, worauf v. Heuser[65]) repliziert. Hingewiesen sei auch auf eine Abhandlung von M. Frank[66]) über das Prinzip der natürlichen Elektrisierung in seiner Anwendung auf elektrochemische Erscheinungen, und auf eine zweite[67]) über die Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie.

Stromerzeugung.

a. Elemente.

Die einleitenden Bemerkungen im Jahresbericht von 1899 sind auch für dieses Jahr in Geltung geblieben, es ist aber doch ein kleiner Fortschritt in der zweckmässigen Ausnützung aller in Betracht kommenden Faktoren zu konstatieren.

Eine Scheidewand zwischen Elektrode und Elektrolyt bei Normalelementen betrifft das Patent von Richard O. Heinrich (D. R. P. 103985). Daniell-Elemente mit einer Vorrichtung, um die verbrauchte Schwefelsäure abzulassen, hat W. G. Heys (Engl. Pat. 26026, 26116) konstruiert. Siemens u. Halske liessen sich eine galvanische Batterie mit flüssigkeitsdichtem, den Abzug von Gasen durch den Depolarisatorzulassenden Verschluss schützen. (D. R. P. 108252)[68]). Das galvanische Element der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Hydrawerk besitzt zwei konzentrisch angeordnete Zinkzylinder (D. R. P. 108964)[69]). Um bei galvanischen Elementen das Festsetzen von Niederschlägen auf der Kohle zu verhindern, bringt F. E. Singer (D. R. P. 105282)[70]) auf der Kohle einen dünnen Zementüberzug an. Ein Chromsäureelement mit Diaphragma, bei dem zwei parallel geschaltete Kohlenzylinder in Verwendung kommen, hat sich A. J. Boult (Engl. Pat. 17258 v. 1898) patentieren lassen. Eine galvanische Batterie mit Lösungselektrode aus Kohle, welche im Schmelzfluss arbeitet, rührt von J. L. Dobell (D. R. P. 106231) her. H. Blumenberg (D. R. P. 108448)[71]) benützt als Erregerflüssigkeit für galvanische Batterien eine Lösung von Chlorat und Alkalibisulfat, wodurch die elektromotorische Kraft erhöht und der Zinkverbrauch verringert wird. Als Depolarisationsmittel verwendet Ch. Levetus (Engl. Pat. 22070, 1898) Stickoxyde, salpetrige Säure, Nitrite und Nitrosylschwefelsäure. — Beim Trockenelement von A. Witzel (D. R. P. 108153)[72]) ist das Gemisch aus Kohle und Braunstein noch mit Eisenchlorid getränkt und durch eine Gypsschicht von der positiven Elektrode aus Eisen oder Zink getrennt, um die Einwirkung von Eisenchlorid auf diese Metalle zu verhindern. — Die Columbus-Elektrizitätsgesellschaft (D. R. P. 114486) benutzt als Depolarisator Quecksilberchlorür, Calomel, welches mit Graphitpulver vermischt ist und einen Zusatz von Kreide erhält, um die bei der Reduktion des Quecksilberchlorürs entstehende Salzsäure zu binden. Das nach Reduktion des Quecksilberchlorürs entstehende Quecksilber soll dann durch Ladung wieder zurückverwandelt werden. — In dem Element von v. d. Poppenburg's Element-Akkumulatoren Wilde u. Cie. (D. R. P. 106025)[73]) steht die mit depolarisierender Masse gefüllte Kohlenelektrode auf einer aus schwerlöslichen Salzen mit oder ohne Zusatz von chlorsaurem Natron oder gleichwertigen Stoffen bestehenden Schicht, welche noch zur Erhöhung der Leistungsfähigkeit leitende Zusätze, wie Metallspäne etc., enthält. — Petersen[74]) hat Modifikationen am Bunsen- und Daniell-Element vorgenommen, welche weder die elektromotorische Kraft, noch den Widerstand beeinflussen sollen. Die Schwefelsäure im Bunsenelement wird durch Kochsalzlösung, die Salpetersäure durch Ferrichloridlösung ersetzt. Im Daniell-Element wird Magnesiumchlorid benutzt. — Ein primär wie sekundär benutzbares galvanisches Element mit Elektrolyten von unveränderlichem Leitungsvermögen will E. W. Jungner[75]) dadurch erhalten, dass er als Elektroden ein

62) Zts. f. E. VI. 389 ff.
63) Diese Zeitschr. VII. 71.
64) Diese Zeitschr. VII. 100.
65) Diese Zeitschr. VII. 153.
66) Diese Zeitschr. VII. 122, 155.
67) Diese Zeitschr. VII. 184.
68) Diese Zeitschr. VII. 116.
69) Diese Zeitschr. VII. 142.
70) Diese Zeitschr. VI. 245.

71) Diese Zeitschr. VII. 117.
72) Diese Zeitschr. VII. 97.
73) Diese Zeitschr. VII. 24.
74) Engineering VIII, 27. Diese Zeitschr. VI. 218.
75) Diese Zeitschr. VII. 102.

Nickeldrahtnetz mit Füllung von Silbersuperoxyd und ein Kupferdrahtnetz mit fein verteiltem Kupfer in Alkalilauge kombiniert.

Zum Gleichrichten von Wechselströmen von niederer Spannung schlägt W. L. Hildburgh[76]) eine Zelle von Cu | H_2SO_4 | Pt vor, in der das Kupfer besser durch eine mit Wasserstoff beladene Platinplatte zu ersetzen ist. Zum gleichen Zweck hat Polzenius[77]) das Verhalten des Aluminiums in verschiedenen Elektrolyten studiert und organische Salze am geeignetsten gefunden.

[76]) Journ. Amer. Chem. Soc. 22, 300.

[77]) Diese Zeitschr. VI. 192.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE FORTPFLANZUNG DER ELEKTRISCHEN KRAFT.

Von *Dr. Gustav Platner.*

Um über den Vorgang der Leitung der Elektrizität Klarheit zu gewinnen, erscheint es notwendig, einmal eine genauere Kenntnis von der inneren Struktur der Leiter bezw. Nichtleiter, sodann auch eine solche von dem Wesen der elektrischen Kraft selbst zu besitzen. Indessen vermag die eine die andere bis zu einem gewissen Grade zu ersetzen. Eine genügende Einsicht von der Beschaffenheit und dem Unterschied der Leiter bezw. Nichtleiter würde Schlüsse über das Wesen der Elektrizität gestatten und eine exakte Vorstellung von der Natur der elektrischen Kraft könnte es ermöglichen, die Bedingungen, unter denen sie fortgeleitet werden kann, genauer zu präzisieren.

Ueber die Frage, was Elektrizität ist, gehen die Meinungen weit auseinander. Das Studium der Elektrolyse hat zu Vorstellungen geführt, welche denen diametral gegenüberstehen, die aus der rein physikalischen Forschung gewonnen wurden.

Am deutlichsten tritt dies hervor, wenn man die Anschauungen, welche Nernst[1]) in seinem Lehrbuch entwickelt, mit den Theorien vergleicht, zu welchen im Anschluss an Faraday, W. Thomson, Maxwell,[2]) Hertz und andere gelangt sind. Auf der einen Seite das materielle »Elektron«, welches uns auf den inbezug auf Wärme und Licht längst überwundenen Standpunkt der Imponderabilien zurückversetzt, und auf der anderen Seite die hochentwickelte Theorie der Aethererregung, welche in der elektromagnetischen Lichttheorie ihre Höhe erreicht und in der Telegraphie ohne Draht ihre praktischen Triumphe feiert. Der letzteren Theorie gehört, wenn sie sich auch einige Modifikationen wird gefallen lassen müssen, zweifellos die Zukunft. Es ist daher Sache des Elektrochemikers, sich derselben anzupassen. Geht er andere Wege, so geschieht es auf die Gefahr hin, nach kürzerer oder längerer Zeit zu der Einsicht zu gelangen, dass er Zeit und Mühe unnütz verbraucht hat und sich, kurz gesagt, auf dem Holzwege befindet. Auf das Elektron von Nernst habe ich somit keine Veranlassung, näher einzugehen und bemerke nur noch, dass es in einer negativen und positiven Form sich mit den Ionen verbinden soll und dadurch deren Ladungen bewerkstelligt.

Was nun die Maxwell'sche Theorie anlangt, so ist zu beachten, dass, so gut auch ihre Gesetze entwickelt sind, man doch einer grossen Schwierigkeit begegnet, sobald es sich um das Verhalten der materiellen Teilchen, nämlich der Atome und Moleküle handelt. Die von Maxwell angenommene elektrische Verschiebung oder Spannung (stress and strains) ist kein klarer Begriff und verliert auch durch die Bemühungen Lodge's,[3]) ihn mechanisch zu veranschaulichen seine Unbestimmtheit nicht. Aus Maxwell's Darlegungen geht überhaupt nicht deutlich hervor, wie weit an der elektrischen Verschiebung der Aether, wie weit Atome bezw. Moleküle daran beteiligt sind.

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 2. Auflage 1898.

[2]) Maxwell, A treatise on electricity and magnetisme. Deutsch von Weinstein, Berlin 1883.

An elementary treatise on electricity. Deutsch von L. Grätz, Braunschweig 1883.

Föppl, A. Einführung in die Maxwell'sche Theorie der Elektrizität 1894. (Besonders zu empfehlen für mathematisch weniger geschulte Leser).

Boltzmann, L. Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Elektrizität und des Lichtes. 1893. (Ausführliche Literaturangaben).

Drude, P. Physik des Aethers auf elektromagnetischer Grundlage. 1894.

Wiedemann, G. Die Lehre von der Elektrizität Bd. IV.

[3]) Lodge, Phil. Mag. (5) 2, 353,524; 1876.

Er scheint allerdings vorwiegend eine elastische Verschiebung des Aethers im Auge zu haben. Die Annahme aber, dass die Elektrizität nur im Aether ihren Sitz habe, macht eine Erklärung der elektrischen Erscheinung unmöglich. Hier liegt auch der wunde Punkt der Maxwell'schen Theorie, für welche die Elektrolyse bisher ein unangreifbares Gebiet darstellte. Auch die Einführung der sog. eingeprägten d. h. von aussen hinzukommenden im System selbst nicht vertretenen Kräfte, die an sich schon eine gewisse Willkür bezeichnen, vermag die Schwierigkeit nicht zu heben. Uebrigens versagt dieser Kunstgriff auch an andern Stellen, besonders der Thermoelektrizität gegenüber.

Wenn übrigens Maxwell über das Wesen der Elektrizität fast gar keine Voraussetzungen macht, so ist dies für seine Theorie von besonderem Wert, insofern sie von den nach dem Stande unserer Kenntnisse wechselnden Vorstellungen hierüber unabhängig und daher auch nicht mit ihnen steht und fällt, sondern sie überdauert. Man kann einfach seine Gleichungen hinschreiben und sie damit begründen, dass alle Phänomene daraus in richtiger Weise folgen, wobei man die Grössen P, Q, R nach Boltzmann als die Geschwindigkeitskomponenten einer zwar unbekannten aber doch wirklich existierenden Bewegung betrachtet.

Für die Elektrolyte kommt man damit aber, wie erwähnt, nicht aus; hier ist es unerlässlich, sich über die Art der Bewegung bestimmte Vorstellungen zu machen. Dies kann natürlich nur unter sorgfältiger Benutzung des Thatsachenmaterials geschehen.

Es liegt aber zweifellos hinsichtlich der elektrischen Energie ein analoger Fall vor, wie er sich bei dem Licht und der Wärme findet, nämlich eine Wechselwirkung zwischen der ponderablen Materie und dem Aether. Auch die ponderomotorischen Wirkungen der Elektrizität würden damit zugänglicher für eine Erklärung und der Anschluss an die Aetherdrucktheorien der Gravitation von Secchi[4]) Anderssohn[5]) u. A. erreicht. Es sind die Stösse der Aetherteilchen, welche die Materie bewegen und es wäre an der Zeit die mystische unvermittelte Fernkraft oder Distanzenergie endlich definitiv abzuthun, die übrigens Newton nicht einmal gewollt hat, sondern die ihm nur von seinen kritiklosen Nachfolgern imputiert ist. Für den exakten Causalbegriff ist die Ursache einer Bewegung immer nur eine andere Bewegung. Die geläufige Definition einer Kraft als Ursache von Bewegung ist demnaeh nach Wundt[6]) nicht nur ungenügend, sondern direkt falsch.

Diese unvermittelte Fernkraft in der Elektrizitätslehre beseitigt zu haben, ist nicht das kleinste Verdienst der Maxwell'schen Theorie.

Die Beteiligung der Atome an den elektrischen Erscheinungen wird auch von anderen Forschern angenommen, ich erwähne nur Larmor[7]), welcher die polarisierten Moleküle als wirklich vorhanden annimmt, und eine ausführliche Theorie darauf aufbaut.

Da Maxwell seine Vorstellungen lediglich als mechanische Analogieen (dynamical illustration) betrachtet wissen will, so ist es durchaus statthaft, dieselben durch den Fortschritt der Kenntnisse entsprechend bessere zu ersetzen. Von ihm wird selbst eine Translation des inkompressiblen Aethers zu gewissen Zwecken angenommen. Im allgemeinen spielen aus der Hydrodynamik entnommene Vergleiche wie überhaupt in der Elektrizitätslehre eine grosse Rolle. Das Wort Kraftfluss lehnt sich direkt an die Vorstellung einer strömenden Flüssigkeit an. Die vektoriellen Grössen lassen sich überhaupt am besten in dieser Weise veranschaulichen. Dabei ist indessen zu beachten, dass die Operationen der Infinitesimalrechnung auf Grössen, welche eine Richtung haben, also Vektoren sind, sobald dies für die abhängig und unabhängig Veränderlichen alle beide zutrifft, sich nicht direkt anwenden lassen. Als Ersatz dafür hat man die Operationen der Konvergenz und Divergenz eingeführt. Es ist demnach unter dem Zeichen „div“ eine Vermehrung, unter „conv“ eine Verminderung des Kraftflusses in einem Vektorteilchen zu verstehen, während der Operator „curl“ von Maxwell sich auf die quere Verschiebung respektive Rotationsgeschwindigkeit bezieht. Ist z. B. v die Geschwindigkeit eines Punktes eines starren Körpers bei beliebiger Bewegung und u die Rotationsgeschwindigkeit, so besteht die Beziehung $u = \frac{1}{2}$ curl v.

Hydrodynamisch würde man die Divergenz als Quellen im Bette eines Wasserlaufs, die Convergenz als Versickerungen von Wasser anschaulich machen können (Föppl).

---

[4]) Secchi, Die Einheit der Naturkräfte.

[5]) Anderssohn, A. Physikalische Primiyrien der Naturlehre. Halle 1894.

Hoffmann, Prof. D. G. Die Anderssohnsche Drucktheorie etc. Halle 1892.

Taylor, W. Kinetic theories of gravitation, Anm, Rep. Smitthson. Inst. 1876.

Isenkrahe, Das Rätsel von der Schwerkraft 1879.

[6]) W. Wundt, Logik 2 Bd. Methodenlehre 1883. S. 365.

[7]) Rog. Loc. Proc. t. XLIX, p. 522 1891.

Obwohl die Maxwell'sche Theorie sowohl die unitarische als die dualistische Auffassung der Elektrizität zulässt, so sollen im Folgenden doch die Ausdrücke positive und negative Elektrizität vermieden werden, da aus früher entwickelten Gründen ihnen eine Berechtigung nicht zugestanden werden kann, auch der Ausdruck Potentialdifferenz genügend erscheint.

Die Bewegung des Aethers unter dem Einflusse der elektrischen Kraft ist wegen der enormen Geschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen eine derartige, dass ihre Wellennatur völlig verborgen bleibt. Boltzmann bezeichnet dieselbe als eine „aphote". Man kann etwa die Wirkung, welche die langsame Bewegung eines Pendels gegenüber einer rasch schwingenden Stimmgabel auf die umgebende Luft äussert, zum Vergleich heranziehen. Man hat es daher mehr mit einem Impulse, für dessen Wirkung der Ausdruck elektrische Verschiebung (Maxwell) beibehalten werden kann, zu thun. Es können überhaupt die geläufigen Ausdrücke, da sie meist allgemein gehalten sind, fast ausnahmslos beibehalten werden.

Die Art und Weise, wie sich ein einzelnes Atom diesem durch den Aether vermittelten Impulse gegenüber verhält, wird von zwei Umständen abhängen, nämlich einmal von seiner Eigenbewegung, und sodann von der Beweglichkeit, welche es nach den verschiedenen Richtungen des Raumes zeigt und die von seiner potentiellen Energie abhängt. Für den Einfluss der letzteren lässt sich der Ausdruck Koeffizient der elektrischen Elastizität von Maxwell, womit das Verhältnis von Scheidungskraft zur elektrischen Verschiebung bezeichnet wird, recht wohl anwenden. Da man den Atomen der Metalle im allgemeinen freie Beweglichkeit zuschreiben muss, so findet dieser Koeffizient hauptsächlich bei den Dielektrika, wofür er aufgestellt ist, Anwendung.

Was den Einfluss der Eigenbewegung des Atoms gegenüber dem elektrischen Antrieb betrifft, so macht sich erstere als Widerstand gegen letzteren geltend, indem das Atom nur dann ungehindert zu folgen vermag, wenn beide Bewegungen mehr oder weniger zusammenfallen. In einem Leiter wird dadurch unter allen Umständen die Fortpflanzung der elektrischen Kraft aufgehalten werden, da die gerade dem Kraftfluss entgegengesetzt oder unter einem stärkern Winkel zu seiner Richtung sich bewegenden Atome die weitere Mitteilung des Impulses verzögern.

Es folgt daraus der Satz, dass Temperaturerhöhung in metallischen Leitern den Widerstand erhöht, Abkühlung ihn herabsetzt. Die neuerdings ermöglichte Herstellung sehr niederer Temperaturen hat es gestattet, dieses Gesetz in weitem Umfang zu bestätigen. Gegen den absoluten Nullpunkt hin wächst die Leitfähigkeit in das Unendliche bei Metallen. Ob auch die durch Erwärmung vermehrte Entfernung der Atome von einander auf die Leitfähigkeit einen Einfluss hat, muss dahingestellt bleiben, da es sich nicht entscheiden lässt, ob der elektrische Impuls direkt von Atom zu Atom, oder was wahrscheinlicher erscheint, unter Vermittlung des dazwischen befindlichen Aethers weitergegeben wird. Infolge ihrer freien Beweglichkeit sind die Atome der Metalle aber auch nicht im Stande, den elektrischen Zwangszustand, der fortwährend mit ihrer Wärmebewegung kollidiert, dauernd festzuhalten. Er verschwindet ebenso rasch wie er eintritt, wobei eine entsprechende Wärmemenge dafür auftritt. Es folgen diese Resultate vorwiegend aus den Untersuchungen, welche an mittleren Leitern angestellt sind. Um den Zustand aufrecht zu erhalten, ist demnach eine dem Zerfall entsprechende fortdauernde neue Zufuhr von elektrischer Kraft nötig. Ferner geht daraus hervor, dass in einem vollkommenen geladenen Leiter eine Anhäufung von Elektrizität unmöglich ist. Diese sitzt vielmehr in der Oberfläche respektive im angrenzenden Dielektrikum. Zu erwähnen ist dabei, dass die Maxwell'sche Theorie den Uebergang zu einem anderen Medium als kontinuierlich, wenn auch nur in einer unendlich dünnen Grenzschicht, annimmt.

Die Grösse q der in der Zeiteinheit im Volumen eines Leiters entwickelten Wärme ist für einen Punkt, in welchem die Intensität des elektrischen Kraftfeldes $= h$ ist, auszudrücken durch die Formel $\frac{h^2}{\varphi}$, worin φ den spezifischen Widerstand des Leiters bezeichnet. Wird die in der Volumeneinheit enthaltene elektrische Kraft des Feldes durch den Wert $w = \frac{h^2}{8\pi k}$ ausgedrückt $\left(\frac{1}{k} = \text{spezifischer induktive Kraft}\right)$ so gilt die Beziehung

$$q = \frac{h^2}{\varphi} = \frac{h^2}{8\pi k} \cdot \frac{8\pi k}{\varphi} = \frac{2}{\theta} \cdot w.$$

Es ist dabei θ durch $\varphi = 4\pi k \cdot \theta$ definiert und hat als ein spez. Koeffizient des Leiters zu gelten einer Zeit entsprechend.

In Worten ausgedrückt: Die elektrische Kraft w, welche unaufhörlich durch eine Kraftzufuhr von aussen erneuert wird, zerstreut sich vollständig in Wärme in einer

Zeit, die durch $\frac{\vartheta}{2}$ gegeben ist und welche kleiner ist als 10^{-6} Sekunde für gewisse Leiter zu sein scheint, während sie für Dielektrika den Wert von 10^{6} Sekunden und darüber erreicht. (Schwartze l. c.)

Als Resultat der Auseinandersetzung ergiebt sich, dass man den Widerstand als eine Kraft definieren kann, welche dem elektrischen Kraftfluss entgegen wirkt. Damit stimmen auch die dafür gefundenen Formeln, welche die Dimensionen einer Kraft haben.

Schwartze steht auf demselben Standpunkt, wenn er sagt: „Ebenso muss aber auch der Ohm'sche Widerstand, der ähnlich wie das Gewicht als Druck, nämlich als Gegendruck zur Stromwirkung auftritt, in einer schwingenden Bewegung der beeinflussten Kraftpunkte der betreffenden Substanz des Leitermaterials und des Aethers seinen Grund haben. Hieraus folgt aber wiederum mit Rücksicht auf das Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung, dass auch der sogenannte elektrische Strom nur als kinetischer Druck zu betrachten ist."

Zahlreiche Erscheinungen lassen sich nur in dieser Weise erklären. Ich erinnere nur an die diruptive Entladung, das Bogenlicht, die Entladung im luftverdünnten Raum etc.

Der zweite einen Widerstand bedingende Anteil der Energie des Leitermaterials, nämlich die potentielle Energie von dessen Atomen, ist zwar nicht bedeutend, bildet aber doch den Grund für die erheblichen Unterschiede, welche nicht nur die verschiedenen Metalle hinsichtlich der Leitfähigkeit, sondern auch bei Beimengung manchmal recht geringer Mengen fremder Bestandtteile aufweisen. Die Legierungen z. B. zeigen dementsprechend in dieser Hinsicht kein einfach additives Verhalten, sondern häufig eine beträchtlich geringere Leitfähigkeit, als sich berechnen lässt. Neuere ausführliche Untersuchungen über dies Verhalten hat Liebenow angestellt.

Ein wichtiges Moment für die Beweisführung ist ferner darin zu erblicken, dass die Metalle, abgesehen von sehr dünnen Schichten, sich durch Undurchsichtigkeit bis zu den höchsten Temperaturen auszeichnen. Bei den nahen Beziehungen, welche nach der elektromagnetischen Lichttheorie zwischen Licht und elektrischer Energie herrschen, kann man aus dem Verhalten gegenüber dem Licht auch auf das gegenüber der Elektrizität gewisse Schlüsse ziehen, zumal sie korrelativ sind.

Es geht daraus hervor, dass die Atome der Metalle in beiden Fällen die Bewegung des Aethers annehmen, nur dass beim Licht die Umwandlung in Wärme noch vollständiger erfolgt.

Für das Verständnis der Leitung im Dielektrikum und in schlechten Leitern allgemein kommt zunächst deren fernere Struktur in Betracht. Als Schlussfolgerung aus der Maxwell'schen Theorie sowie als Resultat der Experimente besonders von Fizeau ergiebt sich, dass der Aether nicht nur in verschiedenen Körpern, sondern in den Kristallen sogar nach verschiedenen Richtungen eine verschiedene Dichte besitzt. Klemencic hat die Aetherdichte für eine grössere Reihe von Stoffen festgestellt. Eine Dichteänderung des Aethers kann aber nur durch eine Aenderung seiner Volumenenergie, das heisst der Intensität der Bewegung seiner Teilchen zu Stande kommen, welche wiederum von der Bewegung der Atome und Moleküle abhängt. Daraus geht hervor, dass die letzteren nach verschiedenen Richtungen eine verschieden starke Bewegung haben müssen. Zu dem gleichen Resultat wurde ich in meiner Abhandlung über die Mechanik der Atome geführt, wo diese Differenzen aus den nach den verschiedenen Richtungen des Raumes ungleichen Verhalten der Anziehungskraft der Atome abgeleitet wurden. Diese ist hier also als eine durchaus vektorielle Grösse zu behandeln.

Die elektrische Verschiebung, welche die Atome eines Dielektrikums in einem elektrischen Kraftfelde erleiden, hat demnach in erster Linie die Kraft zu überwinden, welche von den Vektoren der Attraktion ausgeht. Aber ebenso wie diese von den Schwingungen des Lichtes, welches in diesen Körpern, soweit sie durchsichtig sind, fast ausschliesslich im Aether sich fortpflanzt, wenig beeinflusst wird, gilt Aehnliches auch bezüglich der elektrischen Kraft. Die Atome sind der elektrischen Verschiebung schwer zugänglich, ist sie aber eingetreten, so verschwindet sie auch so leicht nicht wieder. Ihr Auftreten bedeutet nach dem Gesagten also nichts anderes als eine Aenderung der sogenannten innern Energie, speziell auch der potentiellen. Die Dielektrika erscheinen damit den Metallen gegenüber hinreichend charakterisiert. Ihre Energieänderung ist elastischer Art, d. h. der ursprüngliche Zustand tritt wieder ein, sobald der Zwang aufhört.

Auf die bisher behandelten Medien lassen sich nun die Maxwell'schen Gleichungen ohne Schwierigkeit anwenden. Ihre Giltigkeit wird durch die von mir formulierte An-

schauung über das Wesen der elektrischen Kraft in keiner Weise alteriert, da sie ja in dieser Hinsicht von vornherein einer besondern Beschränkung nicht unterworfen sind. Anders wird dies aber, sobald man die Elektrolyte in Betracht zieht. Diese unterscheiden sich in einer Beziehung wesentlich von den bisher erwähnten zwei Arten von Substanzen, und zwar besteht die Abweichung darin, dass sie im Gegensatz zu jenen nicht als homogen gelten können. Vielmehr hat man die Lösungen etc. als gleichmässige Verteilung von leitenden Teilchen in einem Dielektrikum zu betrachten. Es sollen nun die Maxwell'schen Formeln kurz angegeben werden und zwar im Anschluss an Föppl, auf welchen ich bezüglich der Details verweisen muss, mit Hilfe der Vektor-Analysis, die gegenüber der Cartesischen Darstellungsweise solche Vorzüge besitzt, dass ihre Anwendung sich ganz von selbst empfiehlt. Daneben ist aber bei den Elektrolyten noch ein anderes Prinzip zu berucksichtigen, das sich wie folgt formulieren lässt: Wirkt auf ein System eine Reihe von Kraftimpulsen derartig ein, dass nicht alle Kraftpunkte gleichmassig beeinflusst werden, so kommt es zu Potentialdifferenzen, und das System arbeitet in sich selbst, es kommt dadurch zu Aenderungen der räumlichen Beziehungen seiner Komponenten, d. h. in diesem Falle also bei der Elektrolyse zur Abscheidung bestimmter Bestandteile.

Bevor ich auf den Vorgang der Elektrolyse in dieser Erklärung vom Standpunkte der Maxwell'schen Theorie näher eingehe, möchte ich noch einen Punkt näher erörtern. Man mache folgende Versuchsanordnung: Ein elektrischer Strom werde durch drei hintereinander geschaltete Zersetzungszellen, welche denselben Elektrolyten enthalten, geleitet. Man ändere den Versuch dahin ab, dass man den Strom durch eine Zelle leitet, welche durch zwei Scheidewände von entsprechendem Metall in drei hintereinanderliegende Abteilungen getrennt ist. Endlich lasse man die Scheidewände auch fort und bringe an ihrer Stelle nur zwei isolierte Metallstücke in die Strombahn der Elektrolyten. Eine einfache Ueberlegung zeigt, dass alle drei Fälle zum gleichen Resultate und damit auch demselben Problem führen, nämlich dem Auftreten von elektrolytischen Zersetzungsprodukten an den eingeschalteten metallischen Leitern.

Vom Standpunkte der Theorie der elektrolytischen Dissociation, nach welcher die Ionenladungen vom Strom unabhängig sind, muss man, um die Elektrolyse in der mittleren Abteilung zu erklären, entweder annehmen, dass hier eine Zersetzung ohne Energieaufwand stattfindet, also sich wieder in direkten Gegensatz zum Gesetz von der Erhaltung der Kraft setzen, oder man muss eine von den freien Ionen unabhängige Stromleitung zugeben, dann sind diese aber vollkommen überflüssig. Man begegnet übrigens derselben Schwierigkeit, wenn es sich darum handelt, den Uebergang der elektrischen Energie aus einem galvanischen Element in das andre zu erklären. Jedenfalls kann man sich der Einsicht nicht verschliessen, dass die Leitung im Elektrolyten denn doch in etwas anderer Weise erfolgt, als diese Theorie es annimmt.

Auch der Umstand, dass eine Elektrolyse durch minimale Ströme möglich ist, kann den geladenen Ionen nicht zur Existenzberechtigung verhelfen. Es ist hier zu erwähnen die Elektrolyse einer Metallsalzlösung zwischen Elektroden von demselben Metall, wie Kupfersalz zwischen Kupferelektroden etc. Die Annahme, dass die für die Abscheidung des Metalles an der Kathode nötige Energie an der Anode durch Auflösung desselben Aequivalents von Metall gewonnen wird, ist durchaus begründet, wie ich schon früher gezeigt habe. Ebenso wie man ein exakt gearbeitetes Rad von möglichst gleichmässiger Verteilung des Gewichts selbst bei bedeutender Schwere durch eine geringe, aber zur Ueberwindung der Reibung im Lager und des Luftwiderstandes genügende Kraft, wenn auch nur allmählich, in Bewegung setzen kann, so braucht die für eine derartige Elektrolyse nötige Energie nicht grösser zu sein, als dies die Ueberwindung des Widerstandes, dessen Aequivalent die Joule'sche Wärme ist, verlangt.

Für die Anwendung der Maxwell'schen Theorie auf die Elektrolyse sind noch einige wichtige Begriffe näher zu bestimmen und zwar zunächst der Unterschied zwischen wahrer und freier Elektrizität.

Teile ich einer in der Luft befindlichen Kugel vom Radius r eine elektrische Ladung e_w mit, so ist die Flächendichte $\frac{e_w}{4 \pi r^2}$. Diese Ladung ist die Folge einer elektrischen Verschiebung, die nicht nur an der Oberfläche stattfindet, sondern sich auch in das Dielektrikum hinein erstreckt, und zwar ist sie völlig unabhängig von der Natur des letzteren. Sie wechselt ihren Wert also auch nicht, wenn man verschiedene Medien kugelschalenförmig übereinander die geladene Kugel umgebend denkt. Beim Uebergang von einem Dielektrikum zum andern tritt

eine Aenderung der Verschiebung nicht ein. Dieselbe entspricht also völlig der wahren Ladung der Kugel. Die Quelle des Kraftflusses ist in der Ladung zu suchen, wo die Kraftlinien beginnen, div $\mathfrak{D}$ hat hier also einen positiven Wert. Ausser der elektrischen Verschiebung, welche als der Kapazitätsfaktor der Energie des Kraftfeldes auftritt und etwas wesentlich Neues, nur der Maxwell'schen Theorie Eigenes darstellt, kommt noch die elektrostatische Kraft $\mathfrak{E}$ in Betracht. Im Gegensatz zur Verschiebung ist diese aber vom Medium abhängig. Sie ist als die Ursache der Verschiebung anzusehen. Beide sind durch folgende Gleichung miteinander verbunden: $\mathfrak{D} = c\,\mathfrak{E}$ oder $\mathfrak{D} = \frac{K}{4\pi} \cdot \mathfrak{E}$. Der in ihr vorkommende Koeffizient wird als Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Von ihm hängt der Wert der elektrostatischen Kraft ab. Diese letztere ist z. B. im Petroleum geringer als in der Luft. Man kann dann gewissermassen die wahre Ladung in zwei Teile zerlegen, einen, welcher als elektrostatische Kraft zur Geltung kommt, und einen, welcher, wenn man so sagen darf, gebunden oder latent ist. Der erstere Anteil wird als freie Elektrizität oder als freie Ladung bezeichnet. Der Kraftfluss geht wieder von der Ladung aus. Hier hat div $\mathfrak{E}$ einen positiven Wert. Es sei ρ_f die Dichte in der Raumeinheit, dann ist $\cdot \frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{4\pi} = \rho_f$.

Die räumliche Dichte in dem Volumenelement d v ist $\cdot 4\pi\rho_f \cdot dv$. Für die ganze Ladung erhält man $4\pi \int \rho_f\, dv$. Dieselbe entspricht dem Kraftflusse durch die ganze Oberfläche $\int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$; also $4\pi \int \rho_f\, dv = \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$. $\mathfrak{E}\,\mathfrak{N}$ ist hier das skalare Produkt zweier Vektoren und ergiebt die Projektion des in der Richtung der Kraftlinien fallenden Vektors $\mathfrak{E}$ auf die Normale $\mathfrak{N}$ zum Flächenelement df, welches jede beliebige Lage haben kann: Es ist damit also der Gauss'sche Satz ausgedrückt. Da die elektrostatische Kraft vom Medium abhängt, so müssen ihre Kraftlinien an der Grenze zweier verschiedener Dielektrika ihre Dichte wechseln. Es ist hier der Sitz einer freien Ladung. div $\mathfrak{E}$ ist hier von O verschieden. Die elektrostatische Kraft wird demnach nur in einem einheitlichen isotropen Dielektrikum keine Aenderung erleiden, weil nur hier die solenoidale Bedingung, nämlich div = O, wie Maxwell dies ausdrückt, erfüllt ist. Nur in diesem Falle wird der Kraftfluss durch eine geschlossene Fläche unverändert hindurchgehn, also ebenso viel Kraftlinien ein- wie austreten.

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten P_0 und P_1 ergiebt sich als das Linienintegral von $\mathfrak{E}$, nämlich:

$$-(U_0 - U_1) = \int_{P_0}^{P_1} \mathfrak{E}\, dr.$$

Indessen nur dann, wenn das Integral über eine geschlossene Kurve zu Null wird, also vom Integrationswege unabhängig ist, trifft dies zu. Dieses Integral ist $\cdot J = df \cdot \operatorname{curl} \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}$. Damit es verschwindet, muss curl $\mathfrak{E} = O$ sein, d. h. die Verteilung des Vektors $\mathfrak{E}$ muss eine wirbellose sein. Das ist eine notwendige und hinreichende Bedingung. Das Potential selbst ergiebt sich aus der Gleichung

$$U = \int \frac{\rho_f \cdot dv}{r}.$$

Ebenso erhält man aus der bereits erwähnten Gleichung $\frac{\operatorname{div} \mathfrak{E}}{4\pi} = \rho_f$ den Vektor $\mathfrak{E} = \int \mathfrak{r} \frac{\rho_f\, dv}{r^3}$ unter Berücksichtigung der ebenfalls schon genannten $4\pi \int \rho_f\, dv = \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{N}\, df$. Zu erwähnen ist noch, dass $\mathfrak{r}$ den Radiusvektor bezeichnet. Für die dielektrische Verschiebung $\mathfrak{D}$ ergeben sich unter Berücksichtigung ihrer Unabhängigkeit vom Dielektrikum ganz dieselben Beziehungen. Die räumliche Dichte wird mit ρ_w bezeichnet und steht zu ρ_f in der Beziehung: $\rho_w = K\rho_f$.

Die Gesamtenergie T des Kraftfeldes ergiebt sich aus der Gleichung

$$dT = \frac{1}{2}\, \mathfrak{E} \cdot \mathfrak{D}\, dv; \quad T = \frac{1}{2} \int \mathfrak{E}\,\mathfrak{D}\, dv;$$

Führt man hierin das Potential U der elektrostatischen Kraft ein, so erhält man

$$T = \frac{1}{2} \int U \cdot \rho_w \cdot dv.$$

Hieraus ergiebt sich eine wichtige Folgerung. Da U das Potential der elektrostatischen Kraft und diese der freien Elektrizität entspricht, während ρ_w sich auf die wahre Ladung bezieht, so muss man schliessen, dass die Kraft durch die Einwirkung der freien Elektrizität auf die wahre Ladung zu Stande kommt. Lässt man daher zwei geladene Körper auf einander einwirken und sei e'_f, e'_w und e''_f, e''_w die freie bezw. wahre Elektrizität eines jeden, ferner r der Abstand ihrer Mittelpunkte, so ergiebt sich die Kraftänderung d T bei einer Verschiebung um d a ihres Abstandes a zu

$$dT = -\left(\frac{1}{2} \frac{e'_f \cdot e''_w}{r^2} + \frac{1}{2} \frac{e''_f \cdot e'_w}{r^2}\right) da$$

das heisst es wirkt immer die freie Elektrizität des einen auf die wahre Ladung des andern Körpers. Indem ich mich nun vorläufig auf diese kurzen Andeutungen beschränke, will ich noch erwähnen, was

Föppl darüber äussert: »Bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens müssen wir uns damit zufrieden geben, wenn wir irgend ein mechanisches System angeben können, das uns ein übersichtliches Erfassen und Begreifen des Vorgangs bei der elektrischen Ladung in Uebereinstimmung mit den Grundlagen der ganzen übrigen Theorie gestattet. Die Möglichkeit anderer Erklärungsweisen ist ausdrücklich offen zu lassen und die Aufgabe, alle Vorstellungen, die dasselbe leisten, aufzusuchen und die stichhaltigste unter ihnen auszuwählen, der zukünftigen Entwicklung der Wissenschaft anheimzugeben.«

Ich werde von dieser Möglichkeit einer andern Erklärungsweise Gebrauch machen und muss dies thun, um überhaupt die Theorie auf die Elektrolyse anwenden zu können.

Unter elektrischer Verschiebung ist unter allen Umständen eine Energieanhäufung im Kraftfelde verstanden. Der Elektrolyt zeichnet sich nun dadurch aus, dass er in den verschiedensten Abstufungen eine Reihe von Bestandteilen enthält, die der elektrischen Verschiebung einen ganz verschiedenen Widerstand entgegensetzen. Da sind z. B. in einer Salzlösung zuerst die Metallatome, die aus früher erörterten Gründen als frei beweglich gelten müssen, aber auch die übrigen Bestandteile befinden sich unter dem Einfluss der zersetzenden Wirkung des Wassers in mehr oder weniger labilen Gleichgewicht. Darauf weist schon die ausserordentliche Reaktionsfähigkeit der Lösungen hin. Das Zustandekommen und die Existenz irgend einer chemischen Verbindung hängt aber ganz wesentlich von ihrem Energie-Inhalte ab. Man darf daher erwarten, dass eine Energieänderung, die zudem die verschiedenen Bestandteile in ganz verschiedenen Verhältnissen trifft, weitgehende chemische Umsetzungen zur Folge haben wird, ja dass sie Verbindungen schaffen wird, die sonst garnicht existenzfähig sind. Einige derartige von etwas grösserer Dauerhaftigkeit sind die Ueberkohlensäure, die Ueberschwefelsäure, das Wasserstoffsuperoxyd etc. Ohne die Elektrolyse wäre wohl die Ueberkohlensäure kaum gefunden worden. Wer weiss, was für Verbindungen sich im Schoosse eines Elektrolyten nicht alle bilden, wovon man keine Ahnung hat, weil sie nach Aufhören des Zwanges, unter dem sie entstanden sind, d. h. bei der Stromöffnung sich sofort wieder in einfachere, stabilere umwandeln.

Es darf daher nicht Wunder nehmen, wenn selbst über Vorgänge, welche eigentlich ziemlich einfach sein sollten, wie z. B. die Chloratbildung bei der Zersetzung der Chloride, die Vorgänge im Bleiakkumulator etc., sobald sie genauer studiert werden, fast ebensoviel Erklärungsversuche existieren, als Autoren sich damit beschäftigt haben. Jeder hält seine Ansicht für die richtige, und bittere Fehde ist die Folge. Schliesslich hat keiner Recht, weil der Vorgang überhaupt nicht zu ergründen ist und nur Mutmassungen gestattet.

Ferner unterliegt es keinem Zweifel, dass derartige Produkte die ihnen aufgezwungene Energie bei der ersten sich darbietenden Gelegenheit wieder abgeben werden unter Rückkehr zu stabilen Verhältnissen. Dazu bietet sich aber Gelegenheit beim Zusammentreffen mit einem Leiter. Abgabe von Energie und Zerfall ist das Resultat. Wie man sieht, kann man streng im Rahmen der Maxwell'schen Vorstellung des Zwangszustandes bleiben.

Es bleibt noch die Erklärung der ponderomotorischen Wirkung, also auch der sogenannten Ionenwanderung. Dass diese eine Folge der Energieänderung infolge der elektrischen Verschiebung ebenfalls ist, steht ausser Frage. Eine Erklärung der Mechanik derselben zu geben, könnte vorläufig nur auf Grund vager Hypothesen geschehen, auf die ich lieber verzichten will.

Ueber die Elektrizitätserzeugung in einem galvanischen Elemente ist folgendes zu sagen. Zunächst mag das Zustandekommen von Stromstärke und Spannung erörtert werden. An der Anode, wo das Metall gelöst wird, ist dieser Vorgang ein durchaus ungleichmässiger. Die von der Bearbeitung herrührende verschiedene Dichte des Metalles an den einzelnen Stellen, die Beimengung fremder Bestandteile, die Einwirkung der Schwere, die weiterhin in der Lösung auftretenden Temperaturdifferenzen etc. werden bewirken, dass die chemischen Prozesse in ganz verschiedener Weise und Intensität über die Oberfläche verteilt ablaufen. Dass dadurch eine gleichmässige, schwingend verlaufende Bewegung zu Stande kommt, ist sehr unwahrscheinlich; vielmehr erscheint es geboten, die bei der Lösung jedes einzelnen Metallatoms frei werdende kinetische Energie als gesonderten Impuls zu betrachten, und da man nicht weiss, wie weit dieselbe von dem andern in Verbindung tretenden Bestandteil, also hier der OH-Gruppe, aus dem Wasser herrührt, für jede Wertigkeit einen gesonderten Impuls anzunehmen. Die Stromstärke ergiebt sich dann sehr einfach als Zahl der Impulse in der Zeiteinheit, die Spannung aus der Intensität

jedes einzelnen. Es soll dies aber nur eine mechanische Vorstellung sein, da es vorläufig nicht möglich ist, anzugeben, wie sich die einzelnen Stösse zu einer geordneten Bewegung kombinieren, andererseits man eine sehr einfache und anschauliche Vorstellung nicht nur für die Kraftfaktoren, sondern auch für das Zustandekommen des Faraday'schen Gesetzes erhalt. Man bleibt dabei auch streng auf dem Boden der herrschenden Vorstellungen aus der mechanischen Wärmetheorie. Im Verhältnis zu der Langsamkeit, mit welcher die Auflösung des Metalles erfolgt, ist dabei die Fortpflanzung der einzelnen Impulse im metallischen Leiter eine so rasche, dass eine Addition und Steigerung der Intensität hier ausgeschlossen bleibt. Anders verhält sich dies bei der Fortleitung durch einen Elektrolyten, etwa ein anderes Element. Der Strom der so entstandenen elektrischen Energie werde nun dem Elektrolyten, z. B. einer Salzlösung, zugeleitet. Es sind also die Vorgänge an der Kathode zunächst zu betrachten. Es erhebt sich vor allem die Frage: Bildet sich im Elektrolyten überhaupt ein Kraftfeld? Dies muss unbedingt zugegeben werden. Beweisend hierfür sind unter Anderem die Versuche, welche gemacht worden sind, um eine Elektrolyse zu bewirken, ohne dass die Elektroden direkt in den Elektrolyten tauchten. Eine Anzahl derartiger Experimente erwähnt Wiedemann*). Die Elektroden waren teils durch die Luft, wie in den Versuchen von Lupkin, teils durch Glas bei denen von Ostwald und Nernst, von dem Elektrolyten getrennt oder es war der Elektrolyt durch eine Scheidewand von Glas geteilt wie in dem Experiment von Grove. In allen Fällen konnte deutliche Elektrolyse nachgewiesen werden. Die Annahme eines Kraftfeldes im Elektrolyten kann also keinem Bedenken unterliegen. Auch folgender Umstand spricht hierfür. Wie erwähnt, erleidet die elektrostatische Kraft an der Grenze zweier verschiedener Dielektrika eine Aenderung und ist die Grenzfläche als der Sitz einer Ladung freier Elektrizität anzusehen. Wir werden demnach an der Stelle, wo zwei verschiedene Elektrolyten aneinander grenzen, Erscheinungen besonderer Art zu erwarten haben. Diese sind auch in zahlreichen Fällen beobachtet worden. Dieselben treten dann besonders deutlich hervor, wenn die Mischung durch poröse Wande, durch einen feinen Spalt etc. verhindert wird und sind, wie nicht anders zu erwarten, von der Concentration der Kraftlinien und dem gewählten Elektrolyten abhangig. (l. c. § 781 ff.)

*) Wiedemann, G. Die Lehre von der Elektrizität. II. Bd. 1894, § 604 ff.

Infolge der Ladung der Kathode entsteht also zunächst im Elektrolyten ein Kraftfeld, bedingt durch eine Energieanhäufung vermittelst der elektrostatischen Kraft und einer durch sie aufgetretenen elektrischen Verschiebung. Am stärksten werden hiervon die leicht beweglichen Metallatome im allgemeinen betroffen. Sie treten aus ihren Verbindungen aus und werden abgeschieden.

Man sieht ferner ein, dass die Polarisation durch geringe Ströme keine Abscheidung zu bedingen braucht. Der Rückgang der elektrischen Verschiebung genügt zur Erklärung des Polarisationsstromes vollkommen.

Das Faraday'sche Gesetz folgt aus der oben erwähnten Annahme, dass die Stromstärke von der Anzahl der Impulse in der Zeiteinheit bedingt ist, welche ihrerseits von der Anzahl der in Lösung gegangenen Metallatome respektive ihrer Wertigkeit abhangt. Für die Trennung jeder Valenz ist demnach je ein derartiger Impuls nötig. Die Stromstärke muss also immer dieselbe sein. Damit die Abscheidung aber zu Stande kommt, ist auch eine bestimmte Intensität, d. h. Spannung, nötig.

Diese Vorstellung braucht nicht genau zu sein und ist es wohl auch nicht. Sie liefert aber ein ausserordentlich brauchbares mechanisches Analogon »dynamical illustration«, wie es Maxwell nennt, und hat eine solche für die Aufstellung seiner Theorie genügt, so mag sie vorläufig auch hier genügen, bis es gelingt, sie durch eine bessere zu ersetzen.

Da die Salzlösungen, wie ich früher gezeigt habe, zwei nur in losem Zusammenhang stehende Bestandteile enthalten, nämlich die Basis und die Säure, und beide wegen ihrer verschiedenen Beschaffenheit in Bezug auf Konfiguration, Bestandteile uud Energieinhalt unbedingt verschieden sich der elektrischen Verschiebung gegenüber verhalten müssen, so folgt ferner das Gesetz der unabhängigen Wanderung beider Ionen — Ionen sind hier nur im Sinne von Faraday verstanden — wie es von Kohlrausch aufgestellt ist, sowie das ihrer verschiedenen Geschwindigkeit nach Hittorf, ohne Schwierigkeit. Genauere Angaben über die Mechanik dieser Vorgänge zu machen, ist bei dem jetzigen Stand unseres Wissens noch nicht möglich. Während die Metallatome oder an ihrer Stelle der Wasserstoff abgeschieden werden, erleiden

die übrigen Bestandteile nur eine Vermehrung ihres Energiegehaltes durch die elektrische Verschiebung, der teils zu Umsetzungen mehr oder weniger labiler Art führt, teils als Zwangszustand je nach dem Grade der elektrischen Elasticität zu denken ist. Der von Maxwell gebrauchte Vergleich mit einer gespannten Feder ist durchaus bezeichnend. Ferner sind dieselben aber noch mit dem aus dem Hydroxyd stammenden Sauerstoff behaftet, der in Form irgend einer mehr oder weniger zersetzlichen Oxydationsstufe darin enthalten ist. Sobald diese Produkte an der Anode anlangen, erhalten sie Gelegenheit, die überschüssig vorhandene Energie und damit auch den Sauerstoff, soweit er nur durch diese an sie gebunden ist, wieder abzugeben. Der elektrische Strom verläuft nun im Leiter weiter, um entweder weitere elektrolytische Arbeit zu leisten oder der Kathode der Batterie zugeführt zu werden, um die hier nötigen Umsetzungen vorzunehmen. Der Kreislauf ist damit geschlossen.

Die Ausdehnung dieser Vorstellungen auf die Elektrolyse in festen und geschmolzenen Elektrolyten macht keine nennenswerten Schwierigkeiten. Die Theorie der geladenen Ionen hat hier überhaupt noch keine nennenswerten Erfolge aufzuweisen.

Man gelangt somit von den zu Grunde gelegten Gesetzen und Annahmen der mechanischen Wärmetheorie sowie der Maxwellschen Theorie der Elektrizität ohne weitere Hypothesen, und das ist wesentlich zu einer durchaus befriedigenden vollständigen mechanischen Erklärung der Elektrolyse.

Freilich sind dabei die von mir erhaltenen Resultate über die Beschaffenheit der Salzlösungen sowie die Eigentümlichkeit der Metallatome eine nicht zu entbehrende Hilfe.

Die einzigen »eingeprägten« Kräfte, die nötig sind, sind die chemischen und nicht die hypothetischen hydroelektrischen. Auf die Helmholtz'sche Theorie der Doppelsichten, die übrigens von Heaviside heftig angegriffen wird, habe ich keine Veranlassung, näher einzugehen. Ihre Annahme erweist sich als überflüssig.

Ueber das merkwürdige Verhältnis der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente zu den thermochemischen Daten der chemischen Prozesse in ihnen hat Gross*) eine elegante und sehr plausible Erklärung geliefert.

*) Elektrochemische Zeitschrift. VI. Jahrgang, Heft 7, S. 137.

Ich hoffe, dass mit den gegebenen Darstellungen, wenn sie sich auch einige Modifikationen und Erweiterungen werden gefallen lassen müssen, etwas dazu beigetragen werden möge, die Kluft, welche mit der Zeit sich zwischen der Elektrochemie und der übrigen Elektrizitätslehre ausgebildet hat, zu überbrücken und dass diese Doktrin von dem toten Geleise, auf welches sie durch die Lehre von den geladenen Ionen geraten ist, wieder in richtige Bahnen gelenkt werde. Auf einige Details und weitere Ausführungen werde ich bei Gelegenheit noch näher einzugehen haben.

Unter den Metallsalzen giebt es eine Anzahl, welche sich dadurch auszeichnen, dass bei der Elektrolyse ihre Lösungen an der Kathode kein Metall, sondern Wasserstoff auftritt. Hierher gehören z. B. die Salze der Alkalien. Für solche Fälle hatte bekanntlich Daniell die Mitwirkung sekundärer Prozesse angenommen. Diese Annahme erwies sich als unhaltbar, da, wie ich früher schon auseinandersetzte, einmal die Zersetzungsspannung dem nicht entspricht und die thermochemischen Experimente kein entsprechendes Resultat ergaben. Vom Standpunkte der elektrolytischen Dissoziation nimmt man in solchen Fällen eine Wasserzersetzung an. Dem widerspricht aber die äusserst geringe Dissoziation des Wassers, die zudem bei Lösungen sogar noch zurückgehen soll, ganz entschieden, und es offenbart sich in diesem Erklärungsversuch nur die vollständige Hilflosigkeit, mit welcher diese Theorie dem vorliegenden Problem gegenübersteht.

Nimmt man an, dass in den Lösungen die Salze aus Hydroxyd und Basis bestehen, so ergiebt sich die Erklärung sehr einfach. Von diesen beiden Bestandteilen wird bei der Elektrolyse unter gewöhnlichen Bedingungen derjenige zersetzt werden müssen, welcher die geringste Zersetzungsspannung erfordert. Das ist aber bei den Salzen der Alkalien die Säure. Elektrolysiert man also Chlornatriumlösung, so wird für gewöhnlich die Salzsäure in H und Cl gespalten. Unter Umständen werden aber beide Bestandteile zersetzt. Das an der Kathode abgeschiedene Metall okkludiert dann Wasserstoff und erhält dadurch eine schwammige oder poröse Beschaffenheit, die sich in verschiedenen Fällen sehr unangenehm bemerkbar macht. Auch die Regelmässigkeit, mit der aus komplexen Salzen die Metalle sich abscheiden, ist dadurch sehr verständlich. Wenn der Wasserstoff ausser den Metallen das einzige Element ist, welches sich an der Kathode abscheidet, so verdankt er dieses seiner

Eigentümlichkeit, dass er hier wie in einer ganzen Reihe von chemischen Prozessen unter gewissen Bedingungen ganz den Charakter eines Metalles annimmt. Diesem Umstand verdanken überhaupt nur die Säuren ihre Fähigkeit, durch den elektrischen Strom in wässerige Lösungen zersetzt zu werden.

Für gewöhnlich dürfte die Zersetzung eines Chlorides oder andren Halogensalzes sich so abspielen, dass aus dem nach Ausscheidung des Metalles bleibenden Rest — OH · HCl an der Anode unter Wasserbildung das Chlor sich abscheidet. Es sind aber auch kompliziertere Umsetzungen möglich, wie die Bildung von unterchloriger, Chlor-, ja selbst Ueberchlorsäure an der Anode beweist. Ich werde hierauf noch zurückkommen.

DR. KARL HOEPFNER †.

Am 14. Dezember starb in Denver (Colorado) in den Vereinigten Staaten nach kurzem, aber schwerem Krankenlager der durch seine zahlreichen Erfindungen auf dem Gebiete der Elektrochemie wohlbekannte Dr. Karl Hoepfner aus Frankfurt a. M. Schon in jungen Jahren widmete er sein Leben und Bestreben der Elektrochemie, als diese sich noch in dem allerersten Stadium der Entwicklung befand. Er war dazu berufen, diesem Zweige der Technik ganz hervorragende Dienste zu leisten, nach vielen Richtungen hin durch seine Entdeckungen und Erfindungen bahnbrechend zu wirken, von denen er manchen auch nach vieljährigem Kampf zu siegreicher Einführung in die Technik verholfen hat. Man kann wohl sagen, dass mit ihm weitaus der bedeutendste praktische Elektrochemiker der Jetztzeit dahingegangen ist. Eigenartig, wie sein Wirken, ist auch sein ganzer Lebensgang gewesen.

Geboren am 8. Februar 1857 in Friedrichs-Lohra am Harz, bezog Hoepfner nach Absolvierung des Gymnasiums zunächst als Student der Medizin die Pepinière in Berlin, wandte sich aber schon nach einem halben Jahre dem Studium der Geologie, Mineralogie, Physik und Chemie zu. Schon während seiner Studienzeit zog es ihn mächtig nach dem dunklen Erdteil und dieser Drang verminderte sich auch nicht durch das traurige Schicksal seines älteren Bruders Wilhelm, der, im Begriff eine Forschungsreise anzutreten, nach nur kurzem Aufenthalt an der afrikanischen Küste in Porto Novo am 7. Februar 1878 eine Beute des Fiebers geworden war. So trat dann Hoepfner schon bald nach seiner Promotion im Jahre 1882 auf Veranlassung der Reichsregierung seine erste Forschungsreise nach Südwestafrika an, um die Gebiete zwischen Mossamedes und Walfischbay geologisch und mineralogisch zu untersuchen. Er fand dort nicht nur mehrere sehr reiche Erzvorkommen — von denen namentlich die Otavi-Mine in letzterer Zeit viel von sich reden macht — sondern knüpfte auch sehr wertvolle Beziehungen zu den eingeborenen Häuptlingen an, namentlich auch zu Kamaharero, dem Oberhäuptling der Herero. Und gleichzeitig entstand schon während dieser Reise seine erste Erfindung, durch elektrolytische Zerlegung von Kochsalz oder Chlorkalium Chlor zu erzeugen und mittelst dessen die Metalle, namentlich auch das dort in den Gesteinen vielfach in feinverteiltem Zustande vorkommende Gold aus den Erzen zu extrahieren und zu gewinnen.

Gleich nach seiner Rückkehr 1883 meldete Hoepfner sein Verfahren zum Patent an, dessen praktischer Ausarbeitung und Einführung in die Technik er sich freilich vorab nicht widmen konnte, da er schon 1884 seine zweite afrikanische Reise antrat. Immerhin verdient es hervorgehoben zu werden, dass ein Duisburger Konsortium damals die technische Ausarbeitung und Verwertung der Hoepfner'schen Erfindung übernahm, und dass diese Arbeiten schliesslich die Veranlassung zu der elektrolytischen Fabrik in Griesheim und späterhin der Gründung der Gesellschaft »Elektron« wurden.

Einstweilen konnte aber Hoepfner an diesen Arbeiten keinen besonders hervorragenden Anteil nehmen; denn mittlerweile hatte Lüderitz das Territorium von Angra Pequena gekauft und Fürst Bismark sich daraufhin entschlossen, eine weitausschauende Kolonialpolitik zu beginnen.

Es war Hoepfner, der Lüderitz' Aufmerksamkeit auf die nördlich von Gross-Namaqualand gelegenen Gebiete, namentlich Herero- und Ovamboland lenkte und ihn dazu veranlasste, im Einverstandnis mit der Reichsregierung eine grosse Expedition zwecks Erwerbung jener Ländergebiete dorthin zu schicken. Diese unter Hoepfners Leitung stehende Expedition, an der unter anderem auch Dr. Waldemar Belch teilnahm, ging im Mai 1884 auf der Corvette »Elisabeth« nach Südafrika ab, gleichzeitig und während eines grossen Teils der Reise zusammen mit der »Move«, die Dr. Nachtigall an die Küste von Togo und Kamerun brachte. Es wurde erst Angra Pequena, dann Walfischbay angelaufen und in langwierigen Verhandlungen mit den eingeborenen Häuptlingen, an denen später auch Dr. Nachtigall teilnahm, das erworben, was wir heute als unsere Kolonie »Deutsch-Südwest-Afrika« bezeichnen. Und dass wir diese Gebiete, welche ca. anderthalbmal

so gross sind wie Deutschland, besitzen, ist nicht zum mindesten der Initiative Hoepfner's zu verdanken.

Anfang 1885 kehrte Hoepfner nach Deutschland zurück und begab sich nun energisch an die Ausarbeitung seines Verfahrens. Ende 1885 und Anfang 1886 wurden auf den Kaliwerken zu Aschersleben die ersten Versuche in grossem Massstabe gemacht, und zwar handelte es sich hier um die elektrolytische Gewinnung der nur $^1/_{10}$% betragenden geringen Brommengen, welche in den Endlaugen der dortigen Chlorkalium-Fabrikation enthalten und bis dahin unbenutzt fortgelaufen waren.

Noch im Laufe des Jahres 1886 wurden dann in Köln a. Rh. und namentlich in Düren in der grossen Papierfabrik von Felix Heinrich Scholler & Söhne die ersten Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Chlor aus Kochsalz begonnen. Aber Hoepfners weitschauender Blick bemerkte schon damals, dass bei der Elektrolyse der Chloride der Schwermetalle ein weit besseres pekuniäres Ergebnis zu erzielen sei, als bei derjenigen von Chlornatrium oder Chlorkalium. Und diese Erkenntnis drängte ihn auf die Gewinnung der Schwermetalle direkt aus ihren Erzen.

Schon im Jahre 1887 entstand sein neues Verfahren der Kupfergewinnung direkt aus den Erzen, mittelst Auslaugung derselben durch eine starke Lösung von Kupferchlorid und nachfolgende Elektrolyse der Lauge, ein Verfahren, das unter der kurzen Bezeichnung »Hoepfnersches Chlorür-Verfahren« weltbekannt geworden ist. Und als in demselben Jahre Werner Siemens sein unter dem Namen »Siemens'sches Sulfat-Verfahren« ebenfalls allgemein bekanntes Verfahren der Kupfergewinnung zum Patent anmeldete, zeigte es sich, dass dieses mit bereits bestehenden Patenten Hoepfner's ernstlich kollidierte. Statt sich zu streiten, zogen beide Parteien es vor, sich zu vereinigen und ihre Erfindungen gemeinsam auszubeuten, zu welchem Behufe Hoepfner als Leiter der elektrolytischen Abteilung bei Siemens eintrat. Leider währte dieses Verhältnis nur wenig länger als $1^1/_2$ Jahr; dann trat Hoepfner wieder aus, inzwischen war aber gleichzeitig durch ihn und Werner Siemens ein bedeutungsvolles Verfahren entdeckt worden: die Auslaugung fein verteilten Goldes aus dem gemahlenen Gestein durch eine Lösung von Cyankalium, ein Verfahren, dass nachmals seine schönsten Triumphe in Transvaal am Rand feierte. Mit verdoppelter Energie warf sich Hoepfner nach seiner Trennung von Siemens auf die praktische Ausarbeitung seines Kupferverfahrens, es gelang ihm auch bald, eine Gesellschaft zu stande zu bringen, welche in Schwarzenberg in Schlesien eine grössere Anlage baute, die aber, kaum in Betrieb gekommen, schon wieder geschlossen werden musste, weil der Hauptbeteiligte plötzlich starb. Eine andere kleine Anlage bei Siegen kam überhaupt nicht in Betrieb, weil die Unternehmer aus Mangel an Mitteln vorher Bankrott machten.

Des weiteren erfand Hoepfner eine gegen Säure und Chlor haltbare Membrane von ausserordentlich geringem elektrischem Widerstande, die dann wieder ihrerseits ihn in Stand setzte, an die elektrolytische Zerlegung der Salzsäure heranzugehen, die er auch in zwei grösseren Anlagen in der Chemischen Fabrik Buckau bei Magdeburg und in der Papierfabrik Cröllwitz bei Halle a. S. als praktisch durchführbar und lukrativ demonstrierte.

Gleichzeitig hatte Hoepfner aber auch das Problem der Gewinnung von Zink durch Zerlegung von Chlorzinklösung in Angriff genommen, es gelang ihm, diese Frage nicht nur zu lösen, sondern auch die Ursachen herauszufinden, welche die bisherigen Versuche anderer Forscher auf diesem Gebiete hatten misslingen lassen. Schon Ende 1892 hatte er so befriedigende Resultate zu verzeichnen, dass er in einer kleinen Versuchsanstalt in Eiserfeld bei Siegen sein Verfahren in technischem Massstabe vorführen konnte mit solchem Erfolge, dass ein Konsortium sich zur Uebernahme desselben bildete und zunächst in Fürfurt an der Lahn bei Weilburg eine in grossem Massstabe angelegte Versuchsstation errichtete, in der alle Details eingehend studiert und durchgearbeitet werden sollten.

Hier sah 1894 Dr. Ludwig Mond das noch erst im Anfangsstadium der Entwicklung befindliche Verfahren, das ihm so gefiel, dass er sich zur Einführung desselben auf den Werken von Brunner, Mond & Co., (Northwich Cheshire) bekanntlich der grössten Sodafabrik der Welt, entschied. Im Jahre 1897 arbeitete dort bereits eine 400 HP. Anlage und zwar mit solchem Erfolge, dass im Frühjahr 1898 die Vergrösserung derselben auf 1200 HP. beschlossen und inzwischen durchgeführt wurde. Dr. Heinrich von Miller, der bekannte Wiener Industrielle, sah das Hoepfner'sche Verfahren in Fürfurt und Northwich arbeiten und entschloss sich gleichfalls zur Einführung desselben auf seinen Werken (Erste österreichische Sodafabrik in Hruschau bei Oderberg).

Heute unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass die Frage der elektrolytischen Zinkgewinnung durch Hoepfner in praktischer und rationeller Weise gelöst ist.

Kaum aber waren hier die Hauptschwierigkeiten überwunden und der Erfolg seines Verfahrens im Pinzip gesichert, so warf Hoepfner sich mit verdoppeltem Eifer auf die elektrolytische Nickelgewinnung, namentlich aus neucaledonischen Nickelerzen und canadischer Kupfer-Nickel-Matte. Auch hier führten seine Versuche zu einem rationellen Verfahren, so dass schon Ende 1893 an die Errichtung einer grösseren Versuchsanlage in Weidenau bei Siegen herangegangen werden konnte, aus der sich dann 1897 die »Allgemeine Elektrometallurgische Gesellschaft« entwickelte, deren erste Anlage in Papenburg seit Jahresfrist in Betrieb ist und nach Hoepfner'schem Verfahren Elektrolytkupfer und Elektrolytnickel herstellt.

Im Jahre 1899 gründete Hoepfner dann noch in Hamilton (Ontario) Canada, die »The Hoepfner Refining Company«, welche sowohl Nickel und Kupfer, wie auch Zink nach seinem Verfahren herzustellen beabsichtigte. Hoepfner übernahm selbst die technische Leitung dieses Unternehmens, das ihn oft und für längere Zeit aus Europa — wo er seit 1897 in Frankfurt a. M. seinen Wohnsitz genommen hatte — weg und nach Canada rief. So war er auch Ende Oktober wieder nach Hamilton gefahren mit dem Versprechen, im Januar 1901 nach Deutschland zurückzukehren. Es hat nicht sollen sein!

In Denver (Colorado), wohin der Unermüdliche gereist war, um in jenem Silberdistrikt die elektrolytische Gewinnung des Silbers direkt aus seinen Erzen zu betreiben, wurde er Anfang Dezember vom Typhus ergriffen, dem er trotz der grössten Bemühungen der ihn behandelnden 5 Aerzte nach wenigen Tagen zum Opfer fiel.

Er ist dahin gegangen, in der Blüte seiner Jahre, im 44. Lebensjahr, herausgerissen aus einer unverminderten schöpferischen Thätigkeit und zu einer Zeit, wo er gerade anfing, die Früchte seiner rastlosen 17jährigen elektrolytischen Thätigkeit endlich zu geniessen.

Wie alle genialen Geister besass auch Hoepfner einen stark ausgeprägten Charakter, in dem sich energischer, zielbewusster Wille mit unglaublicher Zähigkeit paarte; von einer einmal gefassten Idee war er kaum wieder abzubringen und versuchte, trotz vielfacher Misserfolge, von Zeit zu Zeit immer wieder doch noch zum Ziele zu gelangen, wobei seine Beharrlichkeit und Ausdauer häufig genug von Erfolg gekrönt war.

Was Hoepfner geleistet hat, namentlich in Bezug auf Gewinnung von Chlor, Kupfer, Nickel, Silber, Gold, Blei und Zink, das hat seinen Namen in den Annalen der chemischen Technologie und speziell derjenigen der Elektrochemie mit unvergänglichen Lettern eingegraben.

Im persönlichen Umgang war er heiter und liebenswürdig; obwohl nicht verheiratet, verstand er es im Verein mit seiner Schwester den ihn besuchenden Freunden den Aufenthalt in seinem stets offenen und gastfreien Hause angenehm und gemütlich zu gestalten. Er selbst sagte oft scherzend: »Ich habe keine Zeit zum Heiraten«. Um so bewundernswerter war deshalb seine liebevolle Fürsorge für das Wohl seiner Geschwister, die heute tiefes Leid tragen um ihren treuesten Freund und Berater.

Frankfurt a. M.

Dr. Waldemar Belch.

REFERATE.

Die elektrolytische Darstellung des Kaliumchlorats (M. André Brochet, L'Elektrochémie 1900. 55).

In einer früheren Abhandlung wurden einige Resultate veröffentlicht, die man beim Elektrolysieren einer Chlorlösung bei Gegenwart des Chromates erhielt. Der vorliegende Aufsatz soll sie vervollständigen durch einige Bemerkungen über die Darstellung des Kaliumchlorats.

Mit einer nur 1% Kalium enthaltenden Lösung kann man 1° bei der Chlorbestimmung nicht überschreiten; dagegen kann man mit einer Lösung, die etwas Bichromat enthält und also schwach angesäuert ist, bis zu 7,3° kommen.

Im allgemeinen haben die Rendementskurven bei einer schwachsauren oder alkalischen Lösung den analogen Verlauf.

Nach Oettel kann das Chlorat primär und sekundär gebildet werden. Nach meinen Untersuchungen kann ich die Theorie von Oettel und die Bemerkungen von Förster über die Elektrolyse der alkalischen Chlorverbindungen durch die folgenden Schlüsse vervollständigen.

a. Kalte Kaliumchloridlösung (schwachsauer oder alkalisch).

1. Das Chlorat bildet sich immer durch Sekundäreaktion; das Resultat der Elektrolyse ist nur Hypochlorit.

2. Dies Hypochlorit bildet sich unter Benutzung der gesamten im Apparat gelieferten Elektrizitätsmenge.

3. Das Hypochlorit wird zum grossen Teil reduciert. Das Hinzufügen von Chromat verhindert in gewissen Fällen diese Reduktion.

4. Wenn das Hypochlorit eine gewisse Concentration erreicht, wandelt es sich dementsprechend in Chlorat um.

5. Die Oxydation des Hypochlorits erfolgt unter Entwicklung von Sauerstoff.

Die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat unter Verlust von Sauerstoff ist noch nicht völlig aufgeklärt. Es scheinen dabei mehrere Reaktionen gleichzeitig nebeneinander zu verlaufen.

Folgendes ist noch zu bemerken: Elektrolysiert man eine neutrale Kaliumchloridlösung, zu der man Chromat hinzugefügt hat, so geht die ursprüngliche Orangefarbe in Gelb über; die Lösung, sich selbst überlassen, nimmt schliesslich wieder die erste Farbe an.

Die Chromsäure giebt neutrales Chromat, indem sie unterchlorige Säure in Freiheit setzt. Die unterchlorige Säure bedingt die Umwandlung des Hypochlorits in das Chlorat oder vielmehr sie oxydiert sich selbst, indem sie Chlorsäure giebt, welche wiederum eine neue Menge unterchlorige Säure in Freiheit setzt und so fort, solange Hypochlorit da ist. Wenn schliesslich alles umgewandelt ist, verdrängt die Chlorsäure die Chromsäure und die Flüssigkeit nimmt die ursprüngliche orange Farbe wieder an.

b. Alkalische Kaliumchloridlösung (schwach sauer oder alkalisch).

Unter diesen Bedingungen verlauft der Prozess identisch, mit dem Unterschied, dass die Umwandlung leichter vor sich geht. Hypochlorit bleibt immer in Lösung.

c. Alkalische Kaliumchloridlösung. Wie im vorhergehenden Fall ist die Bildung leichter. Nach Oettel findet eine direkte Bildung des Kaliumchlorats statt; nach Förster ist das Chlorat unter diesen Bedingungen nur ein Resultat der primaren Wirkung. Die Meinung des Verfassers geht dahin, dass die primäre Bildung nicht stattfindet und dass das erhaltene Produkt in allen Fallen nur Hypochlorit ist. Ueber diese Frage werden noch Veröffentlichungen folgen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Herstellung einer Diaphragmenelektrode für elektrolytische Zellen. — James Hargreaves in Farnworth-In-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 111289.

Bei der Herstellung dieser Diaphragmenelektrode wird ein Drahtgewebe oder eine perforierte Metallplatte *a* fest ausgestreckt und mit einer breiartigen, porösen oder schwammigen Substanz *b*, z. B. Thon, Papier, bedeckt, die geeignet ist, für einige Zeit eine haltbare Schicht zu bilden. Hierauf wird eine dünne Lage aus hartem Material *c*, z. B. Portlandzement o. dgl. aufgelagert und schliesslich eine Deckschicht *d* aus weichem oder porösem Material wie Asbest, Schlackenwolle, Thon, oder am vortellhaftesten ein Material aus Asbest and Kalk, der

Fig. 78.

durch Sättigung mit einer Natriumsilikatlösung gehärtet wird, angeordnet. Das so geschichtete Diaphragma ist auf der einen Seite dicht, auf der anderen porös.

Eine derartige Diaphragmenelektrode zeigt namentlich durch die Anordnung der Schicht *b* einen nicht zu unterschätzenden Vorteil. Sobald nämlich dieses Material nachträglich entfernt wird, besitzt zwar das Diaphragma die äusseren Formen der Kathode, aber es bildet sich ein gewisser Zwischenraum, der mit Flüssigkeit (Elektrolyt) durck kapillare Attraktion gefüllt ist. Es wird hierdurch genügend freier Durchgang für Wasser aus dem kondensierten Dampf geschaffen, der zur Beseitigung der Alkalilauge benutzt wird. Wo dieser Durchgang zum Wegwaschen nicht vorhanden ist, geht die Lauge infolge von Osmose in den Anodenraum, wo sie Chlorate bildet und die Kohlenanode zerstört. Die sich bildende Kohlensäure mischt sich mit dem Chlor. Das im Kathodenraum befindliche Alkali wird auch verschlechtert, weil das Salz, das vom Anodenraum in den Kathodenraum tritt, sich mit Alkali mischt, wodurch das gewonnene Produkt weniger rein und in geringerer Ausbente gewonnen wird.

Ueberzug für den gleichzeitig zur Stromableitung dienenden Masseträger von Sammlerelektroden. — V. d. Poppenburg's Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co. in Hamburg. — D. R. P. 111404.

Der die wirksame Masse aufnehmende Masseträger wird mit einer Mischung von Kautschuk, Schwefel und Graphit überzogen, indem diese im knetbaren Zustande auf den Masseträger aufgetragen and darauf vulkanisiert wird. Zur besseren Versteifung des Masseträgers können ferner Rippen aus Hartgummi an dem Ueberzuge angebracht werden.

Isolationsplatte für Sammlerelektroden. — Oskar Behrend in Frankfurt a. M. — D. R. P. 111405.

Die Sammlerelektroden werden durch Platten aus Luffah von einander getrennt. Die Platten werden vorher zusammengepresst, damit sie sich später bei ihrem Aufquellen durch den Elektrolyten dicht an die Elektroden anlegen. Die Luffahplatten haben gegenüber Isolationsplatten aus anderen Stoffen den Vorzug, dass sie ihre Elastizität beim Gebrauch nicht verlieren und ausserdem durch den Elektrolyten nicht beschädigt werden.

ALLGEMEINES.

Eine wirksame Goldlösung für elektrische Vergoldung erhält man nach dem »Journal der Goldschmk.« durch Auflösung von 5 T. reinen Goldes in 23 Teilen Königswasser, 18 Teilen Salzsäure und 5 Teilen Salpetersäure. Man dampft sie zur Krystallisation ein und löst die Krystalle in 500 Teilen destillierten Wassers. Zur Ausfällung des Goldoxyds benutzt man eine Lösung von verdünnter Ammoniakflüssigkeit und wäscht den Niederschlag gut aus. Das Goldoxyd bringt man mit je 62 Teilen reinen Cyankaliums und destilliertem Wasser zur Lösung auf $1^1/_2$ l. Zur Verwendung erhitzt man diese auf ungefähr 70 Grad C. Als Anode benutzt man eine Goldplatte von mindestens $7^1/_2$ g. Diese Methode soll schöne starke Vergoldungen ergeben.

Isolier-Lacke. Die ununterbrochen steigende Entwicklung der Elektrotechnik und der damit verbundenen Draht- und Kabelfabrikation hat natürlich auch das Bestreben mit sich gebracht, die Herstellung der elektrischen Leitungen zu verbilligen.

Es ist allbekannt, dass die Fortleitung des elektrischen Starkstromes in unterirdischen oder unter Wasser befindlichen Leitungen — Kabel genannt — vor sich geht. Diese Kabel müssen mit Rücksicht darauf, dass

ebenso das Wasser, wie die feuchte Erde, gute Leiter der Elektrizität sind, sehr gut isoliert werden. Aber nicht nur bei diesen ist dies der Fall, sondern auch bei oberirdischen Leitungen, mit denen Menschen oder Tiere in Berührung kommen, oder die durch andere Zufälle gefährlich werden können. Zu dieser Isolation galt es zunächst ein Material zu gewinnen, welches genügende Widerstandsfähigkeit gegen den elektrischen Strom besitzt, um ein Ablenken sicher zu verhindern. Werner Siemens fand dies im Jahre 1846 zuerst in der Guttapercha und entdeckte gleichzeitig eine Maschine, welche die Guttapercha ohne Naht und Spalt um den Leitungsdraht presste. In der Guttapercha hat man insofern ein gutes Isoliermaterial für Unterwasser- und unterirdische Kabel, als sich dieselbe im Wasser und in der feuchten Erde nicht verändert und ihre Eigenschaften unbegrenzte Zeit erhält, während sie für Leitungen, welche trocken oder unbedeckt liegen, nicht gut zu verwenden ist, da sie an der Luft oxydiert und hart wird. Sie bekommt dabei Risse und Sprünge, und das Isolationsvermögen geht verloren. Man ist daher gezwungen, andere Mittel anzuwenden, und so wurden die mannigfachsten Ersatzmittel geschaffen. So mischte man 2 Teile Guttapercha mit 1 Teil Holzteer, indem man dieses Gemisch erhitzte und gut durcheinander rührte. Diese Mischung nennt man Chatterton compound. Auch verwendet man Kautschuk, hauptsächlich in Verbindung mit Guttapercha, da ersterer für sich allein schwerer verwendbar sein soll. Da man jedoch immer mehr nach billigerem Material verlangte, zudem noch zahlreiche andere Verwendungszwecke auftauchten, so wurden die sogenannten Isolierlacke geschaffen, welche ein vollkommenes Isolationsvermögen besitzen und sehr elastisch sein müssen. Die Fabrikation derselben liegt in den Händen der Lackfabrikanten.

Zum Isolieren von Unterwasserkabeln sind diese Ersatzmittel nicht zu verwenden, da es hierbei auf grösste Zuverlässigkeit ankommt, und nur die gute Guttapercha Anwendung finden kann. Zum Isolieren von Landkabeln und oberirdischen Leitungsdrähten, sowie zum Anstreichen von Garniturteilen, elektrischen Maschinen etc. eignen sich die künstlichen Ersatzmittel jedoch sehr gut und kommen heute auch in grossem Maassstabe zur Anwendung.

Nachstehend einige Vorschriften für Isolierlacke für Erdkabel und blossliegende Starkstromleitungen: a) 2 Teile deutscher Asphalt wird mit 0,4 Teile Schwefel zusammen geschmolzen, 5 Teile Leinölfirnis, Leinöl oder Baumwollsamenöl hinzugefügt, dann 5—6 Stunden auf 160° C. gehalten, hierauf nach Bedarf Terpentinöl hinzugegossen. b) 3 Teile Elaterit werden mit 2 Teilen Leinölfirnis 5—6 Stunden auf 200° gehalten, dann 3 Teile deutscher Asphalt geschmolzen, beide Massen zusammengegossen und abermals 3—4 Stunden auf 200° C. gehalten, dann 1 Teil Leinölfirnis und nach Bedarf Terpentinöl zugesetzt.

Isolierlacke für Dynamomaschinen und Leitungen mit schwacher Stromspannung: a) 4 Teile Schellack, 2 Teile Sandarac, 2 Teile Leinöl- oder Holzölsäure, 15 Teile Alkohol. b) 4 Teile Schellack, 4 Teile Sandarac, 1 Teil Elemi, 20 Teile Alkohol.

(Gummi-Zeitung.)

Reinigung von Nickelgegenständen. Man legt dieselben 5—6 Sekunden lang in eine Mischung von 50 Teilen Alkohol und 1 Teil Schwefelsäure; dann wird mit Wasser abgewaschen, mit Alkohol abgespült und mit Leinwand getrocknet. Gelb gewordene oder fleckige Nickelwaren werden hierdurch besser als durch andere Putzmittel wieder wie neu.

(Pat. Steiger-Diesiker, Zürich.)

Eine internationale Einigung über die künftig allgemein anzuwendenden Abkürzungen bei allen Massangaben nach metrischem System ist durch das Internationale Komitee für Gewichte und Masse erzielt worden. Danach werden folgende Abkürzungen eingeführt:

Längen: Kilometer km, Meter m, Decimeter dm, Centimeter cm, Millimeter mm, Mikron μ.

Flächen: Quadratkilometer km², Hektar ha, Ar a, Quadratmeter m², Qudratdecimeter dm², Quadratcentimeter cm², Quadratmillimeter mm².

Volumen: Kubikmeter m³, Kubikdecimeter dm³, Kubikcentimeter cm³, Kubikmillimeter mm³.

Rauminhalt: Hektoliter hl, Dekaliter dal, Liter l, Milliliter ml, Mikroliter λ.

Gewichte: Tonne t, Kilogramm kg, Gramm g, Decigramm dg, Centigramm cg, Milligramm mg, Mikrogramm γ.

Von selbst in Gang geratene Maschinen. Ein merkwürdiger Vorfall ereignete sich in der Kautschukwarenfabrik von Rudolf Hansel & Söhne in Wien. Gegen 3 Uhr morgens setzten sich sämtliche elektrisch betriebene Maschinen von selbst in Gang. Der Portier verständigte telephonisch die Polizei, und diese benachrichtigte die Feuerwehr, deren Mannschaft durch die Fenster in die dunklen menschenleeren Räume drang, wo alle Maschinen arbeiteten, Schwungräder schwirrten und Apparate klapperten. Nach grosser Mühe gelang es, die Dynamomaschine zum Stillstand zu bringen. Nach Aussage von Fachleuten dürfte ein Kurzschluss die Maschine in Betrieb gesetzt haben. Es bestand die Gefahr eines Brandes durch das eventuelle Heisslaufen eines Lagers.

GESCHÄFTLICHES.

Der 5000ste Kessel wurde blumenbekränzt in der Sudenburger Kesselschmiede der bekannten Lokomobilen-Fabrik **Garrett Smith & Co.**, Magdeburg, in den letzten Tagen verladen. Die Fabrik ist, was unsere Leser interessieren dürfte, die älteste Lokomobilen-Fabrik Deutschlands, die — im Jahre 1861 gegründet — sich vom bescheidenen Umfange zu einer der grössten Spezialfabriken entwickelt hat und nahezu 1000 Arbeitern Beschäftigung gieht.

In den ersten 25 Jahren 1861—1885 wurden 1000 Lokomobilen, in den folgenden 15 Jahren 1885—1900 wurden 4000 Lokomobilen von ihr fertiggestellt. Gegenwärtig beträgt die Leistungsfähigkeit der Fabrik täglich 2 Lokomobilen im Werte von 12—15000 Mark, entsprechend einem Jahresumsatze von ca. 4 Millionen Mark, so dass die heutige Leistung gegen den Durchschnitt der ersten 25 Jahre 15fach gesteigert ist. Für die Vorzüglichkeit ihrer Fabrikate spricht der Umstand, dass die Firma in der Zeit ihres Bestehens über 150 goldene und silberne Medaillen, erste Preise etc. erhalten hat und zuletzt auf der Weltausstellung in Paris durch Verleihung von 2 goldenen Medaillen ausgezeichnet wurde.

Die Fabrik für sämtliche chemischen, pharmaceutischen, technischen und bakteriolo-

gischen Apparate von Julius Schober, Berlin SO., versendet ihr neues Preisverzeichnis von 1901. Die Firma liefert von den einfachsten Apparaten ab, wie Abdampf-Schaber, Aeolipilen mit radikaler, schräger und horizontaler Flamme, Aspiratoren, Gasometer, Blasebälge in den verschiedensten Ausführungen, Gasbrenner in jeder Façon, Kühlapparate aller Systeme, Stative, Elemente u. s. w. bis hinauf zu den kompliziertesten Apparaten für chemische oder bakteriologische oder sonstige Zwecke Für chemische Laboratorien, Versuchsanstalten etc. wird der neue Katalog zur Anschaffung von Apparaten ein vorzüglicher Wegweiser sein.

Der „Gnom"-Kalender für 1901 von Gustav Kleemann, Hamburg, ist soeben erschienen. (Interessenten zur gefl. Mitteilung.)

Totonit, ein neues technisches Material. Immer weiterer Vollendung, immer höherer Vollkommenheit schreitet die Technik in all ihren vielgestaltigen Formen entgegen, und mit jedem Schritt, den sie vorwärts thut, wachsen die Anforderungen, die sie an die ihr dienenden Hilfsmaterialien stellt. Kaum eine andere Industrie steht in dieser Hinsicht in so engem Zusammenhange mit der Entwicklung der Technik, wie die Fabrikation der Kautschukwaren. Ist es doch anerkannte Thatsache, dass nur durch den Kautschuk und seine wichtigen Eigenschaften die heutige Höhe vieler technischer Zweige erreicht werden konnte. Aber nicht die tote Kautschukmasse an sich war es, welche diese Bedeutung erlangte, es war das Genie, das rastlose Streben der Fabrikanten nach immer grösserer Vollkommenheit, nach immer höherer Leistungsfähigkeit ihrer Erzeugnisse. Mit den rapid steigenden Ansprüchen der Technik, die noch erschwert wurden durch die grossen kommerziellen Wertverschiebungen der letzten Jahre, wuchsen auch die Leistungen der Gummibranche in gleichem Masse, und auf dem Gebiete der technischen Hilfsmaterialien wurden hoch beachtenswerte Resultate gezeitigt. Es sind heute Gummiqualitäten im Handel, die turmhoch über dem einfachen Material früherer Jahre stehen und die den schwierigen Anforderungen und den vielseitigen Zwecken der heutigen Technik gewiss zu entsprechen vermögen.

Unter diesen erstklassigen Materialien eine hervorragende Stelle einzunehmen und für viele neue Fortschritte bahnbrechend zu wirken, ist zweifellos das »Totonit« berufen, das von der Firma »Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G., Hamburg«, auf den Markt gebracht wird und sich unter den schwierigsten Anforderungen und gegenüber den höchstgestellten Ansprüchen bereits in vorzüglicher Weise bewährt hat.

»Totonit« ist kein Kind des Tages, es verdankt nicht dem blinden Zufall, dem kenntnislosen Experimentieren seine Entstehung. In langwierigen, sorgfältigen Untersuchungen der mannigfachen Einwirkungen, die den Kautschuk in seiner Anwendung treffen, in berechnender Erwägung aller Phasen des Betriebes, in aufmerksamer Berücksichtigung jedweder Umstände, die für den Stoff selbst, wie für die mit ihm in Berührung kommenden Agentien nur in Frage kommen können, ist seine Zusammensetzung entstanden. — Und als sie gefunden war, hat man sich nicht begnügt mit dem vermutlich Errungenen, sondern man hat das Produkt den schärfsten Proben in der Wirklichkeit unterworfen, man hat geprüft und verbessert, bis etwas absolut Vollkommenes erreicht war. Dies selbstredend innerhalb der Grenzen, die jedem organischen Gebilde und industriellen Erzeugnis gezogen sind. Anforderungen, die das überhaupt Erreichbare überschreiten, vermag natürlich kein Produkt zu erfüllen. So kann man z. B. eine Gummiqualität erzeugen, die grosser Hitze widersteht, aber einen unverbrennlichen Gummi giebt es natürlich nicht.

Totonit ist kein künstliches chemisches Produkt, kein Konglomerat heterogener Stoffe, es ist ein einfaches, natürliches Produkt, das seine Vorzüge lediglich seiner sorgfältigen, genau berechneten Herstellungsart und der Reinheit und Zweckmässigkeit der verwandten Stoffe verdankt. Es besteht aus einem vorzüglichen, besonders für den Zweck ausgewählten und zweckentsprechend präparierten Kautschuk, dem, ausser dem Vulkanisationsschwefel, nur die für den jeweiligen Verwendungszweck erforderlichen Mineralien beigemengt sind. Totonit darf somit den Anspruch auf das höchste Interesse aller technischen Kreise erheben. Es bildet innerhalb der mannigfachen technischen Hilfsmaterialien gewissermassen einen Universalstoff, der die verschiedensten Vorzüge, welche an derartige Produkte gestellt werden, in sich vereinigt.

Von den guten Eigenschaften des Totonits seien hier folgende erwähnt: Der Stoff zeigt höchste Elastizität, die unter allen Verhältnissen gleichbleibt, er behält seine Weichheit unter allen Ansprüchen des technischen Betriebes (unverständige Behandlung natürlich ausgeschlossen). Totonit ist unempfindlich gegen sehr hohe Temperaturen, es erträgt trockene Hitze bis zu 150° ohne wesentliche Veränderung. Es wird durch heisses Wasser und unter hochgespanntem Dampf nicht verändert, es hat sich als Dichtungsmaterial bei 12 Atm. Dampfdruck vorzüglich bewährt. Totonit zeigt gegen mineralische und organische Säuren enorme Haltbarkeit. Es wird nur durch ganz konzentrierte Säuren zerstört, die überhaupt jede organische Substanz auflösen. Ebenso zeigt es gegen Fette und Oele eine äusserst geringe Empfindlichkeit, es wird selbst durch Petroleum, Benzin und andere Lösungsmittel erst nach Monaten zerstört. Totonit ist unempfindlich gegen Natron-Kalilauge, Ammoniak und Alkohol.

Diese hervorragenden Eigenschaften des Totonits, zu denen noch grosse Unempfindlichkeit gegen mechanische Einwirkungen und manche andere Vorzüge kommen, machen das Produkt für die zahlreichsten technischen Zwecke in hohem Masse verwendungsfähig, und lässt sich dasselbe zu allen technischen Bedarfsartikeln verarbeiten. Seine enorme Widerstandsfähigkeit wurde nicht nur im Laboratorium erprobt, sondern hat sich auch bereits jahrelang in grossen, hochste Anforderungen stellenden Betrieben, in Fabriken, bei Behörden etc. bewährt.

Besonders bewährt hat es sich als Dichtungsplatte für Flanschen, Cylinderdeckel etc., sowohl gegen hochgespannten Dampf, wie gegen Säuren, Ammoniak etc.; Klappen für Dampf- und Luftpumpen, für Pulsometer und ähnliche Maschinen; Schläuche für Wein, Bier, Säure, Oel, Dampf, Gas etc. Ausser diesen Hauptverwendungszwecken ist Totonit überall da zu gebrauchen, wo hohe und dauernd bleibende Elastizität, grosse Haltbarkeit und bedeutende Wirksamkeit in Frage kommt. Totonit ist ausser für alle Dampfbetriebe namentlich wichtig für chemische Fabriken, Zucker- und Oelraffinerien, Brauereien, Gas- und Wasserwerke, Maschinenfabriken, Berg- und Hüttenwerke, Schiffswerften etc.

Das neue Produkt der Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon, A.-G., Hamburg, ist zudem ein preiswertes Material; es ist nicht »billig« im landläufigen Sinne dieses Wortes, sondern es ist billig durch seine Vorzüge im Gebrauch, durch die Sicherheit des Betriebes und seine lange Haltbarkeit.

Dr. Alb. Lessing, Nürnberg,

Fabrik galvanischer Kohlen,

empfiehlt als Spezialität:

Kohlen-Elektroden in allen Grössen für elektrochemische Werke.

Beleuchtungskohlen, Trockenelemente.

Ingenieur gesucht.

Ein junger Elektrochemiker wird von einer Accumulatoren-Fabrik für das Laboratorium zum möglichst baldigen Eintritt gesucht.

Gefl. Offerten mit Angabe bisheriger Thätigkeit und Gehaltsanspruch durch die Expedition dieses Blattes sub **E. Z. 645** erbeten.

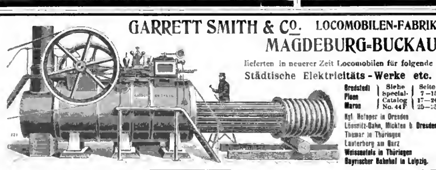




Motor-Verkauf.

Einen neuen elektrischen 60pferd. **Synchron-Zweiphasen-Motor** für Hochspannung von 2000 Volt mit allem Zubehör als: Spannschlitten, Schalter, Zähler, Anlasswiderstand etc. hat preiswert abzugeben

Spinnerei Cossmannsdorf
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Franz Dietel.



Naumanns „Ideal“
Schön- und Schnellschreibmaschine

mit absolut sofort und dauernd sichtbarer Schrift ist

die beste Schreibmaschine der Welt.

Preis 350 Mark.

Kostenlose Vorführung der Maschine ohne jede Kaufverbindlichkeit durch die General-Repräsentanz der

Actiengesellschaft vorm. Seidel & Naumann, Hermann Leleus,
Telephon-Amt VII. 1563. BERLIN SW., Friedrichstrasse 34.

Remanit,

beste Wärmeschutzmasse aus Seide,
grösste Haltbarkeit,
einfachste Montage,
grösste Isolierfähigkeit.

Patentiert in allen Kulturstaaten.

Els.-Bad. Wollfabriken A. G.
Abteilung Isolierwaaren,
Strassburg-Els.-Ruprechtsau.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VII. Jahrgang. — Heft 12. — 1. März 1901.

ÜBER DIE KONZENTRATION BEI DEN ELEKTRODEN IN EINER LÖSUNG MIT SPEZIELLEM BEZUG AUF DIE ENTSTEHUNG VON WASSERSTOFF, DER DURCH DIE ELEKTROLYSE EINES GEMISCHES VON KUPFERSULFAT UND SCHWEFLIGER SÄURE FREI GEMACHT WIRD.

Von *H. J. S. Sand.*

Ich habe die folgenden Untersuchungen zu dem Zwecke angestellt, um eine Formel zu finden, welche die Konzentration bei den Elektroden in einer Lösung eines einzigen Salzes oder eines Gemenges ausdrücken soll. Bei der Lösung eines Salzes allein, bei der die Uebergangswerte von Hittorf konstant sind und bei der die Diffusion nach dem Fick'schen Gesetze vor sich geht, wobei das Metall gleichmässig auf der Elektrode niedergeschlagen wird und wo keine Nebenströme stattfinden, kann man die Rechnung nie theoretisch ausführen.

Ich nehme an, dass die Lösung in einem unbegrenzten zylindrischen Gefässe sich befindet, dessen Seite durch die Elektrode gebildet wird, und bezeichne die in Aequivalenten pro Volumeneinheit gemessenen Konzentrationen mit c (die gleichförmige Anfangskonzentration sei c_o), die Entfernungen der Elektroden mit x, die Zeit von Anfang des Versuches mit t, die konstante und gleichförmige Dichtigkeit des Anions und Kations mit n_a und n_c, den Diffusionskoeffizienten des Salzes mit l_c, die Konstante Faraday's von 96540 Coulomb mit g und das Aequivalent mit f. Alsdann führt die Lösung zu folgenden Gleichungen:

$$\frac{i\,n}{f} - \frac{i\,(1 - n^c)}{f} = k\,\frac{d_c}{d_x} \qquad \text{für } x = 0,$$

$$c = c_o, \text{ von } x = 0 \text{ bis } x = \infty \quad \text{für } t = 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = k\,\frac{\partial^2 c}{\partial x^2};$$

das Integral dieser Gleichung ist

$$c = c_o - \frac{i\,n_a}{f\sqrt{\pi k}} \int_o^t \frac{dt}{\sqrt{t}}\, e - \frac{x^2}{4kt}$$

und für die Konzentration in der Elektrode hat man

$$\text{(I)} \qquad c = c_o - \frac{2\,i\,n_a}{\sqrt{\pi} f} \sqrt{\frac{t}{k}} \quad \text{oder}$$

$$\text{(Ia)} \qquad c = c_o - \frac{2\,i\,(1 - n_c)}{\sqrt{\pi} f} \sqrt{\frac{t}{k}}$$

Ich habe diese Formel als Basis einer Methode angewandt, um den Diffusions-Koeffizienten des Kupfersulfates zu bestimmen.

Bei einem Gemisch halte ich es augenblicklich für unmöglich, die Konzentration der Lösung in den Elektroden genau theoretisch zu berechnen. Ich habe indessen den Ausdruck der oberen und unteren Grenze erhalten, zwischen denen die wahre Kon-

zentration sich befinden muss, und ich habe diese Ausdrücke angewandt, um die Grenzen der Zeit zu berechnen, welche verfliessen muss, bis die Konzentration in den Elektroden einer sauren Kupfersulfatlösung null wird, wenn das Kupfer allein niedergeschlagen wird.

Die erhaltenen Werte wurden mit der Zeit verglichen, welche verfliesst, bis der Wasserstoff in denselben Lösungen frei zu werden beginnt, wenn sie durch einen konstanten Strom elektrolysiert werden, ohne dass Nebenströme in der Flüssigkeit vorhanden sind. Als Resultat hat sich ergeben, dass diese Zeit sich stets zwischen den theoretischen Grenzen befindet, was beweist, dass das Freiwerden in den Grenzen, die ich habe erreichen können, erst stattfindet, nachdem das Kupfer aus dem Teil der mit der Elektrode in Berührung stehenden Flüssigkeit verschwunden ist. Ich habe auch die Gleichung Ia verallgemeinert, indem ich mit n_e den Uebergangswert des Kupfers in der untersuchten Lösung bei Anfang des Versuches gab, und ich habe mit dieser Formel die Zeit berechnet, welche verfliesst, bis die Konzentration des Kupfers in der Elektrode Null wird. Die folgenden Tabellen, welche die Resultate einiger Versuche enthalten, beweisen, dass diese Werte mit den obenerwähnten experimentellen Zahlen ziemlich gut übereinstimmen; es ist also wahrscheinlich, dass die Formel Ia angewandt werden kann, um mit genügender Genauigkeit für viele Anwendungen die Konzentration in den Elektroden zu berechnen, und zwar sowohl für ein Gemisch wie für ein einziges Salz.

Tabelle I.

Konzentration der Flüssigkeit $\begin{cases} Cu = 0{,}06618 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \\ H_2SO_4 = 0{,}0275 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \end{cases}$

Experimentelle Werte		Theoretische Werte		
Dichtigkeit i des Stromes in $\frac{\text{millamp}}{\text{cm}^2}$	Beobachtungszeit, verbessert bis 18°, in Sekunden	Zeit nach Gleich. Ia $t = \frac{1923}{i^2}$	Theoret. obere Grenze der Zeit $t = \frac{265}{i^2}$	Theoret. untere Grenze der Zeit $t = \frac{141}{i^2}$
0,304	2299	2084	2868	1528
0,315	2253	1938	2671	1421
0,400	1203	1202	1656	881
0,581	621	570	785	418
0,718	378	373	514	274
1,099	166	159	219	117
1,621	78	73	101	54
1,576	26	29	40	21

Tabelle II.

Konzentration der Flüssigkeit $\begin{cases} Cu = 0{,}1483 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \\ H_2SO_4 = 0{,}1804 \ \frac{\text{mg — äquiv.}}{\text{c c}} \end{cases}$

		$t = \frac{925}{i^2}$	$t = \frac{1064}{i^2}$	$t = \frac{691{,}5}{i^2}$
0,575	2970	2801	3218	2094
0,795	1580	1463	1684	1093
1,051	888	839	963	627
1,691	357	323	372	242
2,64	140	133	153	99
4,03	63	57	66	43

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass es möglich sein muss, die Entstehung von Wasserstoff während der Elektrolyse einer sauren Kupfersulfatlösung zu verhindern, wenn man die Flüssigkeit stark schüttelt, selbst für den Fall, wo der Wasserstoff augenblicklich erzeugt zu werden scheint, wenn man nicht schüttelt. Ich habe mit einem speziell dazu konstruierten Apparate Versuche angestellt, um diesen Schluss zu beweisen, und habe z. B. gefunden, dass man in einem Fall, wo 61 statt 100 während der ersten Minute freigewordene Aequivalente im Wasserstoff vorhanden waren, die Entstehung dieses Gases vollständig durch ein kräftiges Schütteln der Flüssigkeit verhindern konnte. Es ist durch dieses Resultat augenscheinlich, dass die Versuche, bei denen das Verhältnis zwischen der Menge an Wasserstoff und an freigewordenem Kupfer durch verschiedene Dichtigkeiten des Stromes bestimmt wird, da diejenigen von Houllevigne (Ann. Chim. et Phys., 7. série t. II, p. 351; 1894) sehr beträchtlich durch die Natur des Gefässes, in welchem die Elektrolyse stattfindet, beeinflusst werden und verschieden sein müssen, je nachdem die Gefässe gut oder schlecht dazu geeignet sind, um die Bildung von Nebenströmen in der Flüssigkeit zu erleichtern.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

b. Akkumulatoren.

Von den wissenschaftlichen Untersuchungen über den Bleiakkumulator ist ausser den schon angeführten noch eine sehr interessante Arbeit über den Temperaturkoeffizienten des Akkumulators von F. Dolezalek[78]) zu erwähnen. Im Gegensatz zu Streintz, der dem Akkumulator einen positiven Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft, unabhängig von der Säurekonzentration, zuweist, kommt Verfasser durch theoretische Ueberlegungen zu dem Schluss, dass der Temperaturkoeffizient unter einer bestimmten Säurekonzentration auch negativ werden muss und belegt dies durch Versuche. Während eine Zelle, die mit Säure von 1,15 spezifischem Gewicht gefüllt ist, bei der Ladung ihre Temperatur erhöht, bei der Entladung dagegen erniedrigt, findet bei einem Akkumulator mit Säure unter 1.044 spezifischem Gewicht das Entgegengesetzte statt. Die elektromotorische Kraft des Akkumulators ist eine lineare Funktion der Temperatur, sowohl bei konzentrierter als auch verdünnter Säure, so dass also ein mit sehr verdünnter Säure gefüllter Akkumulator ein Thermo-Element vorstellt, und in der That liefern zwei mit Säure von der Konzentration 0,0005 normal gefüllte und gegeneinandergeschaltete Zellen, von denen die eine auf 10°, die andere auf 70° erwärmt sind, eine Spannung von 0,6 Volt pro Zelle. Die kalte Zelle entlädt sich dabei, während diem ware aufgeladen wird; durch Umkehrung der Erwärmung wird also wieder Strom erzeugt, so dass Wärme direkt in Elektrizität transformiert wird. Die von Dolezalek[79]) aus thermodynamischen Untersuchungen gefolgerte Reversibilität des Akkumulators wird von M. Mugdan[80]) auf experimentellem Wege bewiesen, so dass kein Zweifel mehr bestehen kann, dass bei der Entladung eines Akkumulators auf beiden Platten wesentlich Bleisulfat und wenig oder gar kein Oxyd gebildet wird. Weiter konstatiert Mugdan, dass die Potentialsprünge an den beiden Elektroden unabhängig sind von dem Bleisulfatgehalt derselben, dagegen abhängig von der Konzentration des Elektrolyten, woraus folgt, dass das Sinken der elektromotorischen Kraft des Akkumulators während der Entladung aul die Querschnittsverringerung der freien Oberfläche durch die gebildete Bleisulfatschicht und auf Konzentrationsänderungen an der Elektrode beruhen muss.

Die Herstellung von Elektroden und Füllmasse betreffen folgende Patente. Die Sammlerelektrode der Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese (D. R. P. 104243)[81]) bildet ein durchbrochenes Gitter, bei welchem die Bleistege Dreiecksform besitzen. Die Elek-

[78]) Zts. f. E. VI. 517.
[79]) Zts. f. E. IV. 349, V. 533.
[80]) Zts. f. E. VI. 309.
[81]) Diese Zeitschr. VI. 196.

troden von Ch. Alker und P. Menessier (D. R. P. 103369) werden aus Streifen von Bleiblechen mit halbkugeligen Vertiefungen durch Ineinanderfalten hergestellt. — Bei der Sammlerelektrode von L. G. Leffer (D. R. P. 105145)[82] wird die gerippte Kernplatte so in einen Rahmen eingesetzt, dass Zwischenräume frei bleiben, durch welche die aktive Masse beider Seiten zusammenhängt. — Der Masseträger von A. Pallavicini (D. R. P. 106762)[83] besteht aus einer durchbrochenen, mit Stiften versehenen Bleiplatte, deren Ränder umgebogen sind. — Ein trogförmiger Masseträger für Sammlerelektroden ist durch D. R. P. 107725[84] der Firma v. d. Poppenburgs Elemente und Akkumulatoren Wilde & Co. geschützt. — Die Elektrode von Fr. Heimel (D. R. P. 108167)[85] ist eine mit dünnen Bleiblechen beiderseits bedeckte Masseplatte und mit von beiden Seiten erfolgenden, tief in die aktive Masse eindringenden Bohrungen versehen. — Die Sammlerelektrode von D. Tommasi (D. R. P. 111575) besteht aus einem spiralförmig um einen mittleren Kern aufgewundenen Bleistreifen, zwischen dessen Wandungen die aktive Substanz liegt. Die so erhaltenen Scheiben werden auf eine Axe aufgereiht und mit einem Ring aus Isoliermaterial umgeben. — E. L. Lobdell (D. R. P. 112111) stellt Elektroden aus Bleiplatten her, indem er in dieselbe radiale Einschnitte stanzt, die so entstandenen Lappen abwechselnd nach beiden Seiten ausbiegt, ebenso den Rand der Platte, und das Ganze dann mit aktiver Masse ausfüllt. Dadurch wird eine grosse Menge aktiver Substanz aufgespeichert und die gesamte Oberfläche der Platte zur Stromzuleitung ausgenutzt. — Durch Aufrauhen von Bleiplatten mit einer Feilenhaumaschine erhält E. Andreas (D. R. P. 108921) geeignete Elektroden für Sammler. — Die Elektrode von J. Gawron (D. R. P. 109235) besteht aus einer Reihe von Bleikästen, welche mit aktiver Masse gefüllt und so angeordnet sind, dass sie in der Querrichtung der Elektrode schräg nach oben verlaufen. — Negative Elektroden stellt O. Lindner (D. R. P. 104665) durch Zusammenfügen von dünnen, schiefgerollten und ebenen Bleistreifen her. — Die positiven Elektroden von H. Strecker (D. R. P. 106233)[86] sind Masseplatten, die in der Mitte durchbrochen sind und zum Zusammenhalten der aktiven Masse einen Ring enthalten. — H. Mildner und O. Pieschel (D. R. P. 107514)[87] wollen eine Akkumulatorenplatte dadurch erhalten, dass sie eine fensterartig durchbrochene Aluminiumplatte an der nicht von wirksamer Masse bedeckten Stelle mit einer Bleihülle versehen. — Beim Akkumulator von W. H. Smith und W. Willis (D. R. P. 104172)[88] wird die aktive Masse durch gelochte Hüllen aus Isoliermaterial, welche gegeneinander versteift sind, fest an die metallische Stromzuleitung gedrückt.

C. H. Boehringer Sohn (D. R. P. 105055, 105056) benutzt zur Herstellung von aktiver Masse für Sammler krystallisiertes Bleilakt oder besser noch das Salz Pb $C_3 H_4 O_3$[89]. — Das Verfahren zur Herstellung wirksamer Masse für elektrische Sammler von A. Heinemann (D. R. P. 107726)[90] besteht darin, dass Bleioxyde mit Lösungen ätherischer Oele aus der Pflanzenfamilie der Cupressineae, Cupuliferae und Abietineae vermischt werden. — Geeigneten Bleischwamm zum Füllen von Akkumulatorenelektroden erhält O. Krüger und Co. (D. R. P. 107921)[91] durch Elektrolyse von Bleilösungen unter Zentrifugieren. — Eine homogene wirksame Masse stellt C. Brault (D. R. P. 109236)[92] durch Zusammenkneten von Bleioxyden. Alkali- oder Erdalkalisulfaten unter Zusatz von destilliertem Wasser in einer Ammoniak-Atmosphäre her.

Immer wieder geht das Bestreben mancher Erfinder dahin, das Blei im Akkumulator durch andere Stoffe zu ersetzen. Das ist z. B. der Fall bei dem Magnesiumakkumulator von F. Landé und E. Levy (D. R. P. 109489)[93], bei welchem die Platten aus Magnesium mit Magnesiumoxydchlorid als aktive Masse bedeckt sind, während verdünnte Schwefelsäure als Elektrolyt dient. — Das Sekundärelement von Titus v. Michalowski (D. R. P. 112351) besitzt ausser einer Zinkelektrode im alkalischen Elektrolyten eine Nickelelektrode, welche mit Nickelsesquioxyd als Depolarisator bedeckt ist. Letzteres wird dadurch auf der Elektrode erzeugt, dass man die Nickelplatte über 700° und noch unterhalb Rotglut mit Sauerstoff behandelt, oder mit Chloraten erhitzt, oder aber in geschmolzenem sauerstoffhaltigem Elektrolyten

[82]) Diese Zeitschr. VI. 245.
[83]) Diese Zeitschr. VII. 50.
[84]) Diese Zeitschr. VII. 97.
[85]) Diese Zeitschr. VII. 116.
[86]) Diese Zeitschr. VII. 48 u. 113.
[87]) Diese Zeitschr. VII. 96.
[88]) Diese Zeitschr. VI. 195.
[89]) Diese Zeitschr. VI. 222.
[90]) Diese Zeitschr. VII. 115.
[91]) Diese Zeitschr. VII. 72.
[92]) Diese Zeitschr. VII. 165.
[93]) Diese Zeitschr. VII. 189.

als Anode verwendet. — Eine Sammlerelektrode aus Eisen gewinnen die Akkumulatorenwerke System Pollak (D. R. P. 107726) durch Zusammenpressen von feuchtem Eisenpulver.

Einen neuen Einbau von grossen Sammlerelektroden, wodurch eine möglichst vollkommene Stromverteilung in den Elektroden, eine einfache Montage, Uebersichtlichkeit und Zugänglichkeit der einzelnen Platten, Möglichkeit einer freien Ausdehnung jeder Platte und Verhinderung von Kurzschlüssen erzielt werden soll, hat sich Ch. Pollak (D. R. P. 112113) patentieren lassen. — Um Kurzschlüsse in Akkumulatoren zu verhindern, entfernt H. Bornträger[95]) den Schlamm, indem er denselben vermittelst eines Kratzeisens zusammenscharrt und durch einen am Boden des Akkumulatorengefässes befindlichen Tubus auslaufen lässt.

Für die Füllung der Akkumulatoren mit Schwefelsäure ist eine Mitteilung von R. Elbs[96]), wonach durch den Eisengehalt derselben Stromverluste eintreten, sehr wichtig. — Ueber die Behandlung der Akkumulatoren verbreitet sich E. Sieg[97]). — Zwar nicht neue, aber doch für die Projektierung und den Betrieb von Anlagen mit Akkumulatoren wichtige Bemerkungen macht E. Schiff[98]). — O. Schmidt[99]) berichtet über Fortschritte im Löten von Akkumulatoren.

Ueber einige Akkumulatorentypen liegen mehr oder weniger eingehende Veröffentlichungen vor, so über den transportablen Watt-Trockenakkumulator, R. Kieseritzky[100]), über den Akkumulator von Ribbe[101]), während über die Resultate des von Seite des französischen Automobilklubs auf Akkumulatoren erlassenen Preisausschreibens C. Reimer[102]) referiert. — Zu erwähnen ist ein zusammenfassender Artikel über die Fortschritte in der Entwicklung der Sekundärbatterien in den letzten 25 Jahren[103]). — »Der gegenwärtige Stand der Akkumulatorentechnik« betitelt sich das Referat über einen Vortrag von Dr. Müllendorf[104]). — Schliesslich sei noch auf die Methode und einen Apparat von Hopfelt[105]) hingewiesen, welche die elektromotorische Kraft eines Akkumulators ohne Rücksicht auf die jeweilige Stromstärke zu bestimmen gestattet.

Hilfsapparate.

Ueber Elektroden und Diaphragmen für elektrolytische Zwecke ist wenig neues bekannt geworden. Roberts (Engl. Pat. 14230 von 1899) stellt haltbare Kohlenelektroden dadurch her, dass er Kohle von bestimmter Korngrösse mit feinpulverigem Glas in einen dünnen Eisenblechkasten einstampft, dann bis zum Erweichen des Glases erhitzt und einem hohen Druck aussetzt. Die Spitzen- oder Kantenelektroden von C. Kellner (D. R. P. 104412[106]) bestehen aus Platindrähten, die um eine isolierende Platte gewickelt sind, oder in Form eines Gewebes dasselbe bedecken; dadurch wird grosse Ersparnis an Platin erzielt und die Benutzung höherer Stromdichten ermöglicht.

Für Apparate, welche zur elektrolytischen Gewinnung von Gasen dienen, hat Hazard-Flamand (D. R. P. 106499[107]) ein Diaphragma mit Flüssigkeitsverschluss konstruiert.

Eine säure- und gasdichte Anschlussvorrichtung für Leitungsdrähte bei Primär- und Sekundär-Elementen hat sich Max Schneevogel (D. R. P. 104104[108]), Zusatzpatent 106026[109]) patentieren lassen. Um die Zerstörung der metallischen Kontakte an Kohlenanoden durch den Elektrolyten zu verhindern, wird nach The General Electrolytic Parent Comp. Lim. Farnworth, Widness das obere Ende mit einem Behälter mit Oelfüllung umgeben.

K. Elbs[110]) macht Mitteilung über einen wesentlichen Bestandteil eines Apparats, den er benutzt hatte, um elektrolytische Reduktionsprozesse durch Messung des an der Kathode unbenutzt entweichenden Wasserstoffs messend zu verfolgen. Eine Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate schildert P. Girouard[111]). Einen Rührer und einen Elektrodenrührer mit gasdichtem Verschluss beschreibt W. Löb[112]). — W. Nernst[113]) berichtet über einen elektrischen Platinofen.

Versuche mit dem von der Firma W. C. Heraeus in Hanau gefertigten Platin-

---

94) Diese Zeitschr. VII. 97.
95) Diese Zeitschr. VI. 179.
96) Zts. f. E. VII. 261.
97) Diese Zeitschr. VII. 163. Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1900, 35.
98) Diese Zeitschr. VI. 222.
99) Centr. Bl. f. Akk. u. Elementenkunde 1900, No. 12, diese Zeitschr. VII. 188.
100) Diese Zeitschr. VI. 251.
101) Diese Zeitschr. VII. 47. El. Rundsch. 1900, 71.
102) Diese Zeitschr. VII. 37.
103) Diese Zeitschr. VII. 68.
104) Diese Zeitschr. VI. 192.
105) Zts. f. Elektrot. 35, 454, diese Zeitschr. VII. 94.
106) Diese Ztschr. VI 196.
107) Diese Ztschr. VII 49.
108) Diese Ztschr. VI 195.
109) Diese Ztschr. VII 24.
110) Zts. f. E. VII 119.
111) Diese Ztschr. VII 111.
112) Zts. f. E. VII 117.
113) Zts. f. E. VII 253.

siliciumwiderstanden hat Victor Rodt[114]) ausgeführt. Ueber die gleichen Widerstände berichtet auch F. Haber[115]). J. A. Fleming[116]) hat die Leitfähigkeit von elektrischen Widerständen aus Graphit-Thongemengen gemessen.

E. Bose beschreibt eine praktische Form von Normal-Elementen und Normal-Elektroden fur Potentialmessungen[117]). Ueber einen praktischen Gefällsdraht für Polarisationsmessungen, der von Luggin konstruiert wurde, berichtet F. Haber[118]). Um das unangenehme Zerspringen der nach Kohlrausch hergestellten Tauchelektroden zu umgehen und die Anwendung von Quecksilber zur Herstellung als Kontakt zu vermeiden, hat R. Abegg[119]) neue Tauchelektroden konstruiert.

G. Bredig[120]) beschreibt einen neuen Apparat zur Messung von Stromstärken, das sog. Ampèremanometer, welches auf der Messung des Druckes beruht, den elektrolytisches Knallgas beim Ausströmen aus einer Kapillare ausübt. — Ein elektrischer Stromunterbrecher mit Flüssigkeitswiderstand ist H. Th. Simon (D. R. P. 107470[121]) patentiert worden. — Einen cylinderförmigen Zellenschalter hat Voigt-Haffner (D. R. P. 104146[122]) konstruiert. — Ueber Schalttafeln für elektrochemische Laboratorien zum Anschluss an Gleichstromlichtanlagen berichtet Fr. Klingelfuss[123]).

Metallurgie und Galvanotechnik.

Um die elektrolytische Zinkgewinnung in die Technik einzuführen, werden fortgesetzt grosse Anstrengungen gemacht. Cowper-Coles versuchte, die Zinkfällung aus schwachsaurer Lösung unter einem Druck von 70 Atmosphären durchzuführen, dabei erhielt er trotz der hohen Stromdichte von 500 Ampère pro qm einen guten Zinkniederschlag. J. Rontschewsky[124]) hat die Bedingungen ausprobiert, bei denen ein glatter Zinkniederschlag gleichzeitig mit der Darstellung von Bleisuperoxyd an einer Bleianode in technisch realisierbarer Weise gelingt. Um die Zinkgewinnung ökonomischer zu machen, soll zur Auflösung von Zinkoxyd Ammoniumkarbonat verwendet werden[125]), wodurch es möglich wird, bei der Elektrolyse neben Zink und Sauerstoff die ursprüngliche Flüssigkeit zur neuen Auflösung wiederzugewinnen. Einen Apparat zur elektrolytischen Zinkfällung, in welchem Kathoden und Anoden durch Pergamentdiaphragmen getrennt sind, um die durch Anreicherung von Schwefelsäure im Bade verursachte Verringerung der Zinkausbeute zu verhindern, hat sich Stepanoff (Engl. Pat. 22710 v. 1899) patentieren lassen. — Nach dem Engl. Pat. 5781 von 1899 will Le Verrier aus neucaledonischen Erzen durch reduzierendes Schmelzen erhaltenes eisenhaltiges Nickel dadurch raffinieren, dass er dasselbe als Anode in einer schwach alkalischen Lösung von Nickelammoniumchlorid anwendet und zeitweise Chlorkalk zur Oxydation des Eisens zusetzt, um alles in Lösung gehende Eisen als Hydroxyd abzuscheiden. Der Cowper-Coles'sche elektrolytische Centrifugalprozess zur Darstellung von Kupferröhren ist in einem Vortrag vor der Institution of Electr. Engineers[126]) abgehandelt. Derselbe besteht darin, dass die Kathode in rasche Rotation versetzt wird, wodurch infolge der Reibung der Kupferoberfläche am Elektrolyten ein glatter Ueberzug erhalten wird. — Eine Beschreibung der Einrichtung der nach dem Dumoulinschen Verfahren arbeitenden Electr. Copper Comp. in Widness ist in L'Ind. El. Ch. 3.55[127]) gegeben. — Die Darstellung von Chrom aus einer wässerigen Lösung von Chromnatriumsulfat will The Electromet. Comp. Lim. London (D. R. P. 105847) durchführen. — Nach dem Verfahren des D. R. P. 107525[128]) von F. Zurn werden zur Gewinnung von Platin aus seinen Erzen auf elektrischem Wege die Platinerze als Elektroden in einer Lösung von karbaminsaurem oder kohlensaurem Ammoniak durch die Anwendung von Wechselstrom in Platinammoniakverbindungen übergeführt. — Ein elektrisches Verfahren von Tatro und Delius (U. S. A. P. 640718) zur Extraktion von Edelmetallen beruht auf der Bildung von Natriumamalgam. Ein ähnliches Verfahren ist von Barricks (U. S. A. P. 641360) angegeben worden. Obgleich nicht rein elektrochemischer Natur, soll doch hier erwähnt werden, dass in dem Zusatzpatent D. R. P. 110615 zum D. R. P. 102370 Coehn und Salomon eine Abänderung

[114]) E. T. Z. 21,847.
[115]) Zts. f. E. VII 269.
[116]) Diese Ztschr. VII 43. Electrician 70, 2050.
[117]) Zts. f. E. VI 457.
[118]) Zts. f. E. VII. 13.
[119]) Phys. Zts. 1. 195.
[120]) Zts. f. E. VII 259.
[121]) Diese Ztschr. VII 73.
[122]) Diese Ztschr. VI 195.
[123]) Zts. f. E. VI 382.
[124]) Zts. f. E. VII 21.
[125]) Diese Ztschr. VI 194.
[126]) Diese Ztschr. VII 115. Electrician 44, 543.
[127]) Diese Ztschr. VII 23.
[128]) Diese Ztschr. VII 97.

ihres elektrolytischen Verfahrens der Trennung von Cobalt und Nickel dahingehend vornehmen, dass anstelle des Stromes ein elektrolytisch zu gewinnendes Oxydationsmaterial, z. B. Ammoniumpersulfat benutzt wird. Wie aber F. Mawrow[129]) angiebt, gelingt es jedoch nicht, alles Cobalt auf diese Weise zur Abscheidung zu bringen, so dass die Trennung beider Metalle nicht möglich ist.

Als Ausgangsmaterial fur die Darstellung von Magnesium benutzt die Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen (D. R. P. 115015) rohen Carnallit, dem ein Zusatz von Natriumchlorid oder Magnesiumchlorid oder von künstlichem Carnallit zur Erzielung eines Salzes $MgCl_2 \cdot KCl \cdot NaCl$ gemacht wird. — Um Gaseruptionen bei der Elektrolyse geschmolzener Halogenmetalle zum Zweck der Metallgewinnung zu verhindern, uberdeckt Emil Hilberg (D. R. P. 110403) die Schmelze mit einem porösen Stoff, wie Asbest, und saugt die sich bildenden Gase kontinuierlich ab. — Weitere Schmelzverfahren siehe im Kapitel Pyroelektrochemie.

Auf galvanotechnischem Gebiete sind verhältnismässig wenig Neuerungen zu verzeichnen. Das Problem der galvanostegischen Behandlung von Aluminium ist noch immer nicht gelöst. Ueber die Vorbereitung von Aluminium zur galvanischen Verkupferung veröffentlicht L'Electricien 1899, 232 Angaben. Nach dem Verfahren von E. Mies (D. R. P. 113816) wird das Aluminium zum Zwecke der galvanischen Metallisierung vorher mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Natriumphosphat und Magnesiumsulfat erhitzt. Weiteres berichtet ein Referat E. Z. VII 140 nach Die Elektr. 7. 154. A. Marino giebt Bader für die Fällung von Metallen an (Engl. Pat. 18350 von 1900). Er stellt dieselben durch Lösen eines Metallkarbonates in einem geeigneten Mittel unter Zusatz einer organischen Säure, wie Essigsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Milchsäure, Aepfelsäure u. s. w., sowie eines Alkalichlorids her. P. Marino (D. R. P. 109700[130]) bereitet galvanische Bäder aus einer Mischung von neutralem Ammoniumtartrat mit dem Salz des niederzuschlagenden Metalles und einer Lösung von Magnesiumsulfat und Natriumpyrophosphat. Um die Herstellung der Bäder für die elektrolytische Abscheidung von Metallen zu erleichtern, hat sich Courant (Engl. Pat. 5468 von 1900) die Darstellung stabiler, nur in Wasser aufzulösender Salze derselben patentieren lassen.

[129]) Zts. anorg. Ch. 25, 196.
[130]) Diese Zeitsch. VII, 189.

Eine zur Abscheidung von Messing geeignete Lösung erhält J. L. R. Morgan[131]) durch längere Elektrolyse von Cyankaliumlösung mit einer Messinganode. — Ein Bad für Ansiedevergoldung teilt Uhlands techn. Rd. 1900, 19[132]) mit. — Nach dem Verfahren der Soc. anonyme Le Ferro-Nickel (D. R. P. 107248[133]) werden Eisen und Eisennickellegierungen fur die Versilberung in der Weise vorbereitet, dass man die Gegenstände zuerst mit Quecksilberchloridlösung, dann mit Natriumbikarbonatlösung behandelt, worauf sie in Silbernitratlösung gebracht und nach nochmaligem Durchziehen durch Quecksilbernitratlösung elektrolytisch versilbert werden. — Die Verzierung von Gegenständen aus Steinen durch elektrolytisch hergestellte Metalleinlagen schildert E. Reinders[134]). — Eine Besprechung des im vorigen Jahresbericht erwähnten Verfahrens von Becker zur Herstellung glänzender Metalluberzüge giebt E. Ronco[135]).

J. H. Hope (Engl. Pat. 7764 von 1898) hat einen Apparat für Metallniederschläge konstruiert, der aus einem sechsseitigen Prisma besteht, welches um eine Achse rotiert. Die Anode ist cylindrisch um die Achse angebracht, während die Kathode Bänder bilden, die längs der Wände des Prismas verlaufen. Die Berührung der eingebrachten Gegenstände mit der Anode soll ein über dieselbe angebrachter weitmaschiger Ueberzug aus isolierendem Stoff verhindern. — Ein Anodenträger fur galvanische Bäder von M. Kugel und C. Steinweg (D. R. P. 113871) wird gebildet aus einem der Kathodenoberfläche angepassten Träger mit durchbohrten Wandungen, in dem kleine Metallstückchen liegen, so dass sie ihrem Verbrauch gemäss nachrutschen konnen.

Zur Herstellung von eisernen Medaillen auf galvanoplastischem Wege verwendet ein im »Elektrotechniker« veröffentlichtes Verfahren[136]) eine Lösung von 5 Teilen Ferrosulfat und 4 Teilen Magnesiumsulfat. — Sein Verfahren der Herstellung von eisernen Prägestempeln durch Elektrogravure schildert J. Rieder[137]), während G. Langbein[138]) die neuerdings vorgenommenen Vervollkommnungen dieses Verfahrens, die seine technische Ausnützung nunmehr ermöglichen, bespricht.

[131]) Journ. Americ. Chem. Soc. 22. 93.
[132]) Diese Zeitsch. VII, 114.
[133]) Diese Zeitsch. VII, 72.
[134]) Uhl. techn. Rdsch. 1900, 20.
[135]) Diese Zeitsch. VII, 93.
[136]) Diese Zeitsch. VI, 194.
[137]) Diese Zeitsch. VII, 1.
[138]) Zts. f. E. VI, 328.

(Fortsetzung folgt.)

ÜBER DIE INDUSTRIELLE DARSTELLUNG DER HYPOCHLORIDE.

Von *A. Brochet.*

Die folgende Beschreibung bezweckt eine Wiedergabe der Darstellungsmethoden von Hermite, Corbin, Kellner, Haas und Oettel nach einem Bericht über dieselben in L'Industrie électrochimique. Ueber die Apparate der Firma Schuckert und über die Apparate Vogelsang, welche in einigen Bleichereien angewandt werden, sind keine Informationen erhältlich gewesen.

Apparat Hermite. Von diesem hat man zwei Typen konstruiert. Bei dem Apparat für industrielle Zwecke wurden die Anoden aus Platinblech gebildet, die mit einem Rahmen aus Kautschuk eingefasst sind. Diese Rahmen wurden verstärkt und hierauf in grosser Anzahl mit einander in Verbindung gebracht. Zwischen diesen Anoden befanden sich scheibenförmige Kathoden aus Zink, die auf einer Stelle montiert waren und in Rotation versetzt wurden. Es waren den Anodenreihen entsprechend zwei Reihen von Kathoden vorhanden. Die beiden Träger waren direkt auf dem Gefäss angebracht, das ebenfalls als Kathode wirkte. Der Elektrolyt bestand aus einer Lösung, die pro cbm 50 kg Seesalz und 5 kg. Magnesiumchlorür enthielt. Nach dem, was wir gesehen haben, findet überdies die Bildung von hypochloriger Säure und von Magnesium statt, das zum Teil als Schlamm auf den Kathoden bleibt. Der sich bildende Niederschlag wird durch Bürsten fortgenommen, die sich auf dem Anodenrahmen befinden. Dieser industrielle Apparat erforderte 1000 bis 1200 Ampère und 5 bis 6 Volt und verbrauchte 8 bis 9 PS.

Der Apparat erzeugte in 24 Stunden eine Lösung, deren Bleichkraft gleich derjenigen von 125 kg Chlorkalk und ungefähr der von 40 kg wirksamen Chlors war. Nun können 1200 Ampères während dieser Zeit nur $1200 \times 24 \times 1{,}325 = 38$ kg Chlor erzeugen.

Man hatte also eine grössere Leistungsfähigkeit, als sich nach der Theorie ergab, aber man darf nicht vergessen, dass man damals annahm (und dies geschieht heute noch), dass die bleichende Kraft der elektrolytischen Hypochlorite grösser ist als diejenige der auf chemischem Wege dargestellten Hypochlorite. Wir haben gesagt, dass dies augenscheinlich davon herrührte, dass diese Lösungen, auf Grund des Magnesiumchlorürs, hypochlorige Säure enthielten und dass man diese Lösungen mit Hypoehloriten mit alkalischer oder wenigstens neutraler Reaktion verglich, deren Wirkung ausserordentlich gering war. Wahrscheinlich würde die Wirkung unter denselben Bedingungen dieselbe sein. Die Schätzung eines elektrolytischen Hypochlorits, das auf seine Bleichkraft bestimmt wird, wird nur genau sein können, wenn man es mit einem auf chemischem Wege erhaltenen vergleicht, das aber unter denselben Bedingungen an Säuregehalt dargestellt sein muss.

Andererseits hat Herr Lambert gefunden, dass man bei Anwendung von Meerwasser eine durchschnittliche Leistung von 40 % erlangen kann, und mit Seesalz bei 32 g pro Liter eine Leistung von 65 bis 70 %.

Bei dem Hausapparat bestand das elektrolytische Gefäss aus einem gusseisernen Zylinder und diente als Kathode. In denselben tauchte ein Platindraht, der als Anode diente; eine gewisse Anzahl dieser Gefässe waren auf einem Rohr befestigt, welches zur Zuführung der zu elektrolysierenden Flüssigkeit bestimmt war. Diese floss so durch den unteren Teil nach dem oberen und sammelte sich in einem Kollektor. Die Apparate waren also auf Spannung geschaltet, derart, dass durch sie ein Strom von 110 Volt zirkulieren konnte.

Man sieht also, dass der Apparat keine guten Erfolge geben konnte, da die Oberfläche der Kathode gross war. Ausserdem wird der Preis für den elektrischen Strom in Städten immer die Darstellung der Hypochlorite im häuslichen Bedarf unrentabel machen infolge der vorzüglichen Fabrikate, welche auf chemischem Wege erzielt werden.

Apparat Corbin. Dieses System wird in der Papierfabrik zu Lancey angewandt.

Der Corbin'sche Apparat besitzt bipolare Elektroden; jede derselben besteht aus einem Platinblech, das von einem Rahmen aus Kautschuk oder aus einem ähnlichen Material eingefasst ist. Diese Rahmen befinden sich in einem Kasten und bilden ebenso viele Abteilungen. Die äussersten Elektroden nehmen den Strom auf folgende Weise auf: die gegenüberliegenden Längswände des Gefässes sind mit zwei quadratischen Oeffnungen, die mit Verschlüssen,

wie sie bei Mannlöchern üblich, versehen sind. Die metallene Platte besteht aus doppeltem Platinblech; sie verschliesst die Oeffnung mittels eines elastischen Polsters. Die Schraube, welche die Verschlussscheibe festhält, führt den Strom zu.

Um die Elektroden vor Zerstörung zu schützen, wechselt man von Zeit zu Zeit die Richtung des Stromes.

Der Apparat enthält 13 Platinbleche und nimmt 120 Volt und 150 Ampère auf, was ungefähr 25 PS. ausmacht. Man sieht also a priori, dass die Leistungsfähigkeit in Bezug auf Energie gering sein muss; thatsächlich absorbiert jedes Gefäss ungefähr 10 Volt; dies rührt daher, dass die angewandte Lösung sehr verdünnt ist; sie ist nur 2,5° Baumé, was 25 g Chlornatrium pro Liter entspricht.

Diese Flüssigkeit kann unbegrenzt benutzt werden. Trotz dieser beiden Gründe ist der Verlust an Salz noch ziemlich gross, da er sich auf 20 kg pro 100 kg an Holzmasse beläuft. Die Flüssigkeit zirkuliert fortwährend; sie kommt aus einem Rezipienten, gelangt in den Elektrolyseur und dann in den Kuhlapparat; alsdann gelangt sie in den Bleichtrog, wo sie mit der chemischen, schon gebleichten Holzmasse in Berührung kommt, d. h. nach dem Verfahren von Mitscherlich mit Calciumbisulfit behandelt wird.

Man behandelt übrigens nach diesem Verfahren nur die ganz weissen Qualitäten. Diese Gefässe haben 2 m Durchmesser, 1 m Höhe und 5 m Länge; sie enthalten 750 kg Masse, welche durch eine Vorrichtung beständig in Zirkulation gesetzt wird. Der Abfluss erfolgt mittels einer Trommel, welche die Flüssigkeit beständig aus dem Gefäss schöpft und in einen Kasten mit doppeltem Boden befördert, aus welchem sie mittels einer Zentrifugalpumpe in das erste Reservoir zurückgepumpt wird. Wenn die Masse genügend lange mit der Flüssigkeit in Berührung war, wird sie in den Kasten mit doppeltem Boden gebracht, wo sie abtropft.

Man nimmt an, dass zum Weissbleichen von 100 kg Holzmasse 20 kg Chlorkalk erforderlich sind. Man sieht also, dass jeder Apparat, welcher in 24 Stunden 750 kg Holz bleicht, dasselbe bewirkt wie 150 kg Hypochlorit oder 50 kg Chlor.

Die Ausgabe wird also betragen:

150 kg Salz (20 kg × 7,5) à 5 Frcs. . . .	7,50
600 Pferde-Stunden (25 × 24) à 0,0115 Frcs. (100 Frcs.)	6,90
	14,40

wodurch sich das kg Chlor auf 0,29 Frcs. incl. der Amortisationskosten, Kosten der Herstellung etc. beläuft.

Apparat Kellner. Die verschiedenen Arten dieses Apparates werden mit Erfolg besonders in deutschen Fabriken angewendet; es sind Vervollkommnungen des ursprünglichen Typus. Der letztere besteht aus einem Gefäss, auf dessen Wänden sich eine Anzahl von Leisten befinden, welche abwechselnd von beiden Seiten ausgehen. Diese Leisten tragen Elektroden, zwischen denen der Elektrolyt zirkuliert. Diese Elektroden bestanden auf der als Anode dienenden Seite aus Kohle oder aus Platin.

Bei Anwendung von Kohle-Elektroden muss man den Elektrolyten durch ein Filter aus Glaswolle, die sich zwischen zwei durchlöcherten Glas- oder Porzellanscheiben befindet, hindurchgehen lassen, um Kohlepartikel, welche infolge der Zersetzung der Elektroden mitgerissen werden, aufzuhalten. Die Platinbleche haben sich nicht gut bewährt. Dieser Apparat hat den Uebelstand, dass die Elektroden eine grosse Oberfläche haben müssen; ausserdem wird die Flüssigkeit stark erhitzt.

Der neue Apparat besteht aus einem Gefäss aus Sandstein. An den gegenüberliegenden Wänden befinden sich Nuten, welche zur Aufnahme der durchlöcherten Glasplatten dienen. Das Gefäss wird dadurch in 20 Abteilungen von 2 cm Breite geteilt. Diese Glasscheiben dienen als Unterstützung für die Elektroden. Zu diesem Zwecke befindet sich an jeder Seite ein Platinblech. Diese Bleche werden durch Platindrähte mit einander verbunden, welche durch die Löcher hindurchgehen und die Leitungsfähigkeit des Systems sichern.

Eine andere Anordnung besteht darin, dass die Platinbleche fortgelassen werden und nur Drähte zur Anwendung gelangen, welche die Platten durchdringen. Letztere können aus Glas oder aus Kautschuk sein.

Bei dem letzten auf der Ausstellung zu sehenden Apparat ist die Glasplatte einfach von einem Platin-Iridium-Draht spiralförmig umwickelt.

Die äussersten Elektroden bestehen aus Rahmen, welche mit Platinröhren umkleidete Kupferstangen tragen.

Der Elektrolyt besteht aus Seesalz von 10° Baumé o/o im allgemeinen, d. h. 110 kg pro cbm. Er tritt in den Elektrolyseur durch ein grosses am inneren Teile befindliches Rohr ein und tritt durch Vorrichtungen zwischen den Glasplatten aus.

Man regelt den Verbrauch dadurch, das die Flüssigkeit mit einem Gehalt von 0,05 % Chlor abfliesst. Sie gelangt alsdann in einen Sammler an der inneren Seite des Apparates. In dem Sammler befindet sich eine Schlange aus Hartblei, in welcher kaltes Wasser zirkuliert. Eine gleichfalls aus Antimonblei bestehende Zentrifugalpumpe hebt die Flüssigkeit, die solange zirkuliert, bis sie 0,7—1 % Chlor enthält.

Nach den Angaben der Fabrik giebt ein Apparat, der im Durchschnitt 112 Volt und 114 Ampère verbraucht (= 19 PS.), in drei Stunden 350 Liter einer Lösung, welche 0,85 % Chlor enthält, was 5,5 kg wirksamen Chlors gleichkommt. Der Preis dieses Chlors beträgt nun:

650 l, gleich 71,5 kg Salz à 2 Frcs. pro 100 kg	1,43
19 PS. für 3 Stunden, 57 PS.-Std. à 0,0294	1,68
Amortisation für 1 Tag à 10 % des Preises	1,00
ergiebt für 5,5 kg Chlor	4,11

1 kg Chlor kostet also 0,745 Frcs.

Wenn man die chemische Leistungsfähigkeit in Bezug auf Quantität berechnet, erhält man bei 20 Elektroden während 3 Stunden und 114 Ampère:

$$\frac{20 \times 114 \times 3 \times 35.5}{26,8} = 9 \text{ kg},$$

also eine Leistungsfähigkeit von $\frac{5,5}{9} = 0,612$ oder 61,2 %.

Dieser von Siemens und Halske konstruierte Apparat wird von der Firma Gebauer-Charlottenburg hergestellt.

Apparat Haas & Oettel. Dieser Apparat hat Kohleelektroden. Das Gefäss ist mit Nuten versehen, die zur Aufnahme der Elektroden dienen, unter welchen sich nicht leitende Platten befinden. Diese letzteren sollen Kurzschlüsse verhindern, welche durch den sich auf dem Boden ansammelnden Schlamm herbeigeführt werden können. Die Elektroden sind bipolar und können 15 Monate ungefähr benutzt werden. Die Endkathode besteht aus einer Eisenplatte.

Die Flüssigkeit darf in dem Apparat, wenn dieser ausser Betrieb steht, nicht im Ruhezustand bleiben. Das Gefäss ist daher auf einem eisernen Rahmen montiert und wird um eine horizontale Achse in Rotation versetzt. Es ist alsdann leicht, sie durch einen Wasserstrom zu waschen.

Man verwendet eine Lösung von Stassfurter Salz, das im Verhältnis 1 : 4000 mit Petroleum oder Naphthalin denaturiert ist. Diese Lösung enthält 50 kg pro cbm und wird in einem hölzernen Gefäss hergestellt, das mit einem Rührapparat versehen ist. Sie zirkuliert in dem Elektrolyseur ober- und unterhalb der Elektroden. Beim Austritt ist sie infolge der mitgerissenen Kohlepartikel trübe. Alsdann gelangt sie in drei Abklärungsgefässe, aus denen sie gereinigt wieder austritt.

Man regelt den Verbrauch gemäss der Stärke der Lösung, die man erhalten will. Man kann sich von derselben durch ein sehr geistreiches, auf Erwärmung basierendes Mittel überzeugen. Bei den Bedingungen, unter denen man operiert, entspricht eine Erwärmung von 5° zwischen dem Eintritt und Austritt der Flüssigkeit ungefähr 19 Chlor pro Liter der Lösung. Man lasst im allgemeinen eine Zunahme von 15° zu, was ca. 3 g Chlor pro Liter entspricht (ungefähr chlorometrischer Grad). Der Apparat ist daher mit zwei Thermometern versehen, die sich am Eintritt und Austritt der Flüssigkeit befinden.

Die Firma Haas & Stahl Aue (Sachsen) konstruiert drei Typen mit 110 Volt, welche in 10 Stunden bei 25, 40 und 60 Ampère 1200, 2000 und 3000 Liter Lösung zu 2, 3, 5 g Chlorgehalt pro Liter erzeugen.

Der mittlere Apparat erzeugt pro Tag 9 kg Chlor. Die Kosten belaufen sich wie folgt:

100 kg denaturiertes Salz, 20 Frcs. die Tonne incl. Transport	3 Frcs.
70 PS. à 0,0355	2,50 „
Amortisation 20 % in 30 Tagen	2,30 „
also für 9 kg	7,80 Frcs

Der Preis des Chlors pro kg beträgt daher 0,855 Frcs. Die chemische Leistungsfähigkeit in Bezug auf Quantität ist durch folgende Rechnung gegeben:

Chlor pro Stunde $= 20 \times 40 \times 1,325 = 1,06$ kg
„ „ 10 „ $= 10,60$ kg.

Leistung $\frac{9}{10,6} = 0,848$ oder 84,8 %

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank.* (Fortsetzung aus Heft 11.)

8. Ueber die Grove'sche Gaskette.

Es wurde schon bei den Oberflächenschichten erwähnt, dass sich der Strom der Gaskette vollständig erklärt durch die Erörterungen, welche in jenem Abschnitt über die Modifikationen angestellt wurden, welche die Oberflächenschichten an dem Volta'schen Fundamentalversuch hervorzubringen vermögen. Es ist noch zu erledigen die Frage nach dem Ursprung der Energie, welche die thätige Kette zu liefern vermag. Offenbar gehört eine nur verschwindend kleine Energie dazu, um den Wasserstoff und Sauerstoff an das Platin zu bringen, und doch vermag eine derartige Batterie eine ganz beträchtliche Arbeit zu liefern. In der That lehrt nun unser Prinzip, dass die Energie der zinkartigen Elektrode (d. i derjenigen, welche in der Volta'schen Spannungsreihe dem Zn näher steht), in diesem Fall der »Wasserstoffelektrode«, in der Form von Wärme zuströmt. Die Ursache des auftretenden Stromes ist hier offenbar der Hauptsache nach auf die grosse Beweglichkeit der Wasserstoffmoleküle zu schieben, woraus die paralysierende Schicht hier besteht. Da ein chemischer Angriff jener Elektrode in vorliegendem Fall nicht stattfindet, so muss die Energie aus der Umgebung zuströmen. Die Grove'sche Gaskette ist also ein gutes, einwandsfrei beweisendes Beispiel dafür, dass einer galvanischen Kombination die Eigenschaft zukommt, ein Perpetum mobile zweiter Art zu sein.

9. Ueber ein galvanisches Element, welches eine radioaktive Substanz enthält an Stelle des Elektrolyten.

Wenn die Schwingungstheorie des Lichtes und die von Maxwell gegebene mechanische Theorie eines elektrisierten Körpers richtig sind, so ist es auch die von mir gegebene, durch Verknüpfung jener beiden Theorien erhaltene Theorie der aktinoelektrischen Entladung. Nach dieser ist dann der Mechanismus der Stromerzeugung in einer Righi'schen lichtelektrischen Zelle bis in die feinsten Details vollständig klar erkannt. Wie der freie Fall der Körper sich in Syrup anders gestaltet, als in der Luft und im Vakuum, so wird auch die aktinoelektrische Entladung durch die Umgebung nur modifiziert, aber nicht verursacht. Eine solche Zelle ist dann nach der Theorie (wie überhaupt jedes galvanische Element) ein Perpetum mobile zweiter Art, dem aber die Energie nicht nur teilweise, wie beim allgemeinen Fall eines galvanischen Elementes, das unter Abkühlung arbeitet, aus der Umgebung zuströmt, sondern vollständig. Die E.M.K. eines galvanischen Elementes lässt sich darstellen in der Form $E = U + T\frac{dE}{dT}$, worin U die Energie ist, welche durch den chemischen Umsatz im Element frei wird, $T\frac{dE}{dT}$ die, welche aus der Umgebung zuströmt. T. ist die absolute Temperatur, welche das galvanische Element hat. Bei einer lichtelektrischen Zelle ist nun $U = 0$. Die Energie des Lichtstrahls hat bei ihr eine ähnliche auslösende Rolle, wie die Energie eines solchen Strahls oder des elektrischen Funkens, der zum Entzünden eines Knallgasgemisches verwendet wird. Der Lichtstrahl bildet nur eine Leitungsbahn für die Elektrizität in der Luft. Diese Leitungsbahn ist nicht zu vergleichen mit einer rein metallischen, denn ein Metall an Stelle des Elektrolyten in einem galvanischen Element gesetzt, hebt die Wirksamkeit der Säule auf. Die Leitungsbahn, welche ein Elektrolyt oder bestrahlte Luft bildet, hat also noch andere Eigenschaften, als sie die Leiter erster Klasse besitzen.

In der Abhandlung: »Beschreibung eines Perpetuum mobile zweiter Art« (Januar und Februarheft der Eektrochemischen Zeitschrift 1898) schrieb ich, dass durch abwechselnde ableitende Berührung eines zusammengelöteten Wismuth Antimon-Paares, zufolge Voltas Entdeckung, immer bei der abwechselnden Ableitung je eines der Stücke ein momentaner Strom von Wismuth zum Antimon geht und dass die pro Stromstoss beförderte Elektrizitätsmenge durch Vergrösserung der Kapazität der verbundenen Metalle beliebig gross gemacht werden kann. Ich hätte weiter sagen können und der Vollständigkeit halber hinzusetzen sollen: Die in der Zeiteinheit beförderte Elektrizitätsmenge (also die Intensität des galvanischen Stromes) kann durch Vergrösserung der Zahl der abwechselnden, ableitenden Berührungen beliebig gross gemacht werden.

wenn nur die Energiezufuhr aus der Umgebung, wodurch unser Strom gespeist wird, weiter kein Hindernis bietet. Worauf ich das Augenmerk lenken will, ist, dass also der Elektrizitätstransport nur portionsweise bei unserer Vorrichtung bewerkstelligt wird und gar nicht anders bewerkstelligt werden kann. Will man also mittels eines Wismuth-Antimon oder Zink-Kupfer-Paares einen elektrischen Strom erzeugen, so muss ein Mechanismus vorhanden sein, der eine ähnliche Wirksamkeit besitzt, wie ein Ventil. Also könnte man seine Wirksamkeit als Ventilwirkung, elektrische Pendelwirkung oder auch Zungenpfeifenwirkung nennen. In der Abhandlung »Das thermoelektrische Potential«[1]), Seite 39—41, habe ich schon gefolgert, dass, wenn ein elektrischer Strom einen sehr schlechten Leiter durchfliesst, eine solche Wirkung besonders stark auftreten muss und die Fortführung von in solchen Leitern suspendierten Teilchen darauf zurückgeführt (nur muss es dort S. 41, Zeile 13 von oben nicht heissen, »infolge Trägheit«, sondern »infolge Reibung«). Eine einfache Ueberlegung lehrt überdies auch, dass in einem galvanischen Element eine solche Wirkung vorhanden sein muss, und da diese Ueberlegung schon von Maxwell angestellt wurde, was bis jetzt, wie es scheint, unbemerkt geblieben ist, so will ich seine eigenen Worte hersetzen. In seiner Abhandlung: »Ueber Faradays Kraftlinien« sagt er in dem Kapitel: Ueber die elektromotorischen Kräfte (S. 36 Ostwalds Klassiker, No. 69): »Wenn ein stationärer Strom in einem geschlossenen Stromkreis fliesst, so ist klar, dass ausser dem Drucke (Potential) noch irgend welche andere Kräfte wirken müssen, denn wenn der Strom durch Druckdifferenz erzeugt wäre, müsste er von dem Punkte grössten Druckes nach beiden Richtungen zum Punkte kleinsten Druckes strömen, während er in der That konstant in derselben Richtung fliesst. Wir müssen daher das Vorhandensein gewisser Kräfte annehmen, welche fähig sind, einen konstanten Strom in einem geschlossenen Stromkreis zu unterhalten.« Also Kräfte, die den Strom zwingen, immer nur in derselben einseitigen Richtung zu fliessen. Letztere Kräfte sind eben das, was wir als die Ventilwirkung im Mechanismus der Stromerzeugung genannt haben. Erstere Kräfte, die Drucke, aber entstehen dadurch, dass durch die Wärmebewegung der Moleküle in dem sie umgebenden Aether ein Druck erzeugt wird, dessen Wert sich als geschlossener Ausdruck berechnen lässt und der im Zn grösser als im Cu ist.

Der Elektrolyt unterscheidet sich darin wesentlich von einem metallischen Leiter, dass er an der Grenze Metall-Eletrolyt, als auch, wenn auch in schwächerer Weise, auf der ganzen Strecke zwischen den Elektroden die Elektrizität nur in diskontinuierlicher Weise durchlässt. Diese Ventilwirkung des Stromes unterscheidet sich schon dadurch wesentlich von jener portionsweisen Abgabe der Elektrizität infolge elektrolytischer Ausscheidung, dass sie auf der ganzen Babn des Stromes stattfindet, letztere nur an der Grenze Metall-Elektrolyt. Sie braucht mit der eben genannten überhaupt nichts zu thun zu haben und es ist möglich, dass diejenige Elektrizitätsmenge, welche von einem Ion abgegeben wird, nur einen Teil derjenigen Elektrizitätsmenge bildet, welche infolge jener Ventilwirkung diskontiunierlicb wegfliesst, sodass sich immer erst die Elektrizitätsmenge einer grösseren Zabl entladener Ionen ansammeln muss, ehe letztere Wirkung eintritt.

Auch ein Lichtstrahl, der ein Medium durchzieht, besitzt diese Eigenschaft wie die genauere Theorie der aktinoelektrischen Erscheinungen lehrt, die eine notwendige Folgerung aus der Maxwell'schen Theorie eines elektrisierten Körpers und der Schwingungstheorie des Lichtes ist. Es kann nämlich in die Leitungsbahn, die von dem Lichtstrahl gebildet wird, die Elektrizität eines Körpers, auf den der Strahl auftrifft, nur portionsweise eintreten. Dies kommt daher, weil auf dem Wege des Strahles die Kommunikation zwischen den Maxwell'schen Aetherzellen und den periodischen Stellen erleichtert wird, nämlich da, wo die Lichtstelle einen Bauch besitzt. An diesen Stellen wird der Aether, der sich nach den von Lord Kelvin, Oliver Lodge, Fitzgerald, Hicks weitergebildeten Maxwell'schen Vorstellungen wie ein Wirbelschwamm verbält, um einen Ausdruck der letzteren zu gebrauchen, gewissermassen auseinander gezerrt. Je leichter aber die Kommunikation zwischen den Aetherzellen stattfindet, desto grösser die Leitungsfähigkeit des Mediums. Die Punkte an denen erleichterte Kommunikation stattfindet, liegen also $^1/_2$ Wellenlänge auseinander. Ausserdem wächst die Leitungsfähigkeit offenbar auch damit, je öfter in der Zeiteinheit solche Kommunikationsstellen geschaffen werden, also mit der Schwingungszahl. Ist demnach λ die Wellenlänge, n die Schwingungszahl, so

[1]) München, Jos. Ant. Finsterlin Nchf. 1895.

wächst die Stromstärke der Entladung durch Bestrahlung wie $\frac{1}{\lambda} \cdot n$, weil sie um so stärker auch ist, je näher die Kommunikationsstellen aneinanderliegen. Ist c_s die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in dem betreffenden Stoff, c_0 in der Luft, K die der Elektrizitätskonstante, so ist bekanntlich $C_s = \frac{c_0}{\sqrt{K}}$ und der $c_s = n \cdot \lambda$, so ist $\frac{1}{\lambda} n = \frac{n^2}{c_s} = \frac{n^2 \sqrt{K}}{c_0}$. Die Entladungsfähigkeit der Strahlung wächst also quadratisch mit der Schwingungszahl. Ausserdem ist die Leitungsfähigkeit an den Kommunikationsstellen der Aetherzellen um so besser, je mehr der Aether an jenen Stellen auseinandergezerrt wird. Sie wächst also mit der Anglitude der Schwingungen, ist also der Intensität I der Strahlung proportional. Somit ist die Entladungsfähigkeit eines Lichtstrahles für Elektrizität proportional zu $I\, n^2 \sqrt{K}$. Diese Formel ist abgeleitet unter der Voraussetzung, dass die Umgebung des elektrisierten Körpers ein starres Medium ist.

Nun ist nach dem Ohm'schen Gesetze der Elektrizitätsleitung $E = i \cdot W$. Der Widerstand W des Stromkreises ist eine von vornherein gegebene Grösse. Die pro Zeiteinheit beförderte Elektrizitätsmenge hängt aber ab wesentlich von der Zahl der per Sekunde an der Grenze Metall, Elektrolyt bez. Metall, Luft stattfindenden pendel- oder ventilartig wirkenden Schwingungen des Uebertragungsmechanismus, kann also durch Vergrösserung der Schwingungszahl unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen (Konstanz der übertragenden Kapazität) beliebig gesteigert werden. Jedoch nähert sich bei Vergrösserung der Schwingungszahl die elektromotorische Kraft E für ein gegebenes Metallpaar trotzdem einem Grenzwert, nämlich der Differenz der eingeprägten Potentiale der für die Konstruktion der Zelle verwendeten Metalle. Dieser Grenzwert ist bei galvanischen Elementen schon erreicht, woher es kommt, dass die elektromotorische Kraft, welche auf diese Weise entsteht, beim geschlossenen Element denselben Wert ergibt, als die elektrometrisch gemessene des offenen Elements beträgt, wie dies namentlich auch von Braun bei seinen Untersuchungen über galvanische Elemente gefunden wurde. Dieser Wert kann also durch unvergleichlich viel grössere Schwingungszahlen, wie sie bei lichtelektrischen Zellen vorkommen, nicht mehr vergrössert werden. Die letzte Ursache liegt darin, dass jene Differenz der eingeprägten Potentiale, welches die treibende E. M. K. ist, durch die Wärmeschwingungen der Moleküle erzeugt wird als Druck der schwingenden Moleküle auf den sie umgebenden Aether, also innerhalb einer sehr kleinen Zeit nicht einmal den überhaupt möglichen maximalen Wert erreichen kann. Da der Unterschied des Druckes, welcher durch die molekularen Bewegungen im Zn erzeugt wird, über den Druck, der im Cu erzeugt wird, die treibende E. M. K. bildet, so findet, sobald die Zelle arbeitet, aus der Umgebung nur zum Zn Wärmezuströmung statt. Dadurch wird der Verlust an kinetischer Energie, welchen die Moleküle des Zn erleiden, indem sie den Aether vor sich her bewegen, wieder gedeckt.

Nehmen wir an, die zur Konstruktion der Zelle verwendeten Metalle seien Kugeln vom Radius 1 cm und es bestände zwischen ihnen eine Verschiedenheit der Ladung, welche einer Potentialdifferenz von 1 Volt entspräche, so befindet sich auf der einen Kugel ein Elektrizitätsüberschuss von $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Coulombs über die Ladung[1]) der anderen Kugel. (Denn da 1 Volt $= \frac{1}{300}$ elektrostatische Einheiten, so ist die Elektrizitätsmenge M auf einer Kugel vom Radius 1 cm, welche also die Kapazität einer elektrostatischen Einheit besitzt, bei einer Ladung zu 1 Volt:

$$M = \text{Kapazität} \times \text{Potential} = 1 \times \frac{1}{300}$$

Elektrost. Einheit. Da ferner 1 Coulomb $= 3 \cdot 10^9$ Elektrost. E., so ist $\frac{1}{300}$ Elektrost. E. $= \frac{1}{3 \cdot 10^9} \cdot \frac{1}{300} = \frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Coulombs). 1 Coulomb pr. Sekunde ist 1 Ampère. Würde also obige Elektrizitätsmenge in einer Sekunde zwischen dem Cu und Zn überströmen, so erhielt man einen Strom von $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampères. Durch Einschaltung eines entsprechend grossen Widerstandes, der an der Kontaktwirkung bekanntlich nichts ausmacht, kann man es offenbar dahin bringen, dass es gerade 1 Sekunde dauert, bis sich der Endeffekt der Kontaktwirkung ausgebildet hat. Es müssen sonach beim galvanischen Element, das z. B. 1 Ampère liefert, sehr viele Undulationen stattfinden, wenn die Kapazität der wirksamen Metalle von der angenommenen Grössenordnung ist. Diese Undulationen

[1]) Diese vorsichtige Ausdrucksweise ist zu beachten. Nur von Ladungen, weggeflossenen Elektrizitätsmengen, aber nicht von Potentialdifferenzen zwischen den Metallen wird gesprochen.

lassen sich nun durch Lichtundulationen ersetzen. (Righi'sche Zelle.)

In der Umgebung der Lötstelle eines Zn|Cu-Paares bringt ein Strom von 1 Ampère immer noch eine der Stromstärke proportionale Abkühlung hervor; sicherlich wird also durch einen solchen schwachen Strom, wie $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampère Abkühlung und nicht Erwärmung hervorgebracht. Es lässt sich also mit der grössten experimentellen Schärfe beweisen, für den speziellen Fall des Volta'schen Fundamentalversuches, dass die zum Betrieb des Voltastromes nötige Energie ganz in Form von Wärme zuströmt. Theoretisch lässt sich aber zeigen, dass es auch die Wärmebewegung ist, welche die freien elektrischen Spannungen des Zn und Cu bewirkt und weiterhin, dass in allen Fällen die Energie in Form von Wärme, molekularen Bewegungen in das Zn übergehen muss, wenn sie als Ersatz für die verbrauchte elektrische Energie dienen soll, die durch Kontakt immer wieder neu erzeugt wird. Es ist also nur ein Vorurteil, wenn man glaubt, chemische Umwandlungen des Zn müssten stattfinden. Die lichtelektrischen Zellen beweisen auch experimentell, dass die chemische Thätigkeit vollständig ausgeschaltet werden kann. Aber offenbar rührte jenes Vorurteil davon her, weil man glaubte, die einzige Möglichkeit, ein Aequivalent für die Energie des erhaltenen Stromes zu bekommen, bestände einerseits in der Annahme solcher Umwandlungen und um anderseits mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip, welches man für allgemein gültig hielt, nicht in Widerspruch zu kommen, die Energie, welche durch den chemischen Angriff des Zinkes frei wird, werde nicht in der Form von Wärme zum Betrieb des elektrischen Stromes verwendet. Denn wäre dies der Fall, so folgte notwendig, dass ein galvanisches Element ein p. m. 2. A ist, denn nach dem Carnot-Clausius'schen Prinzip sollte der Nutzeffekt einer Maschine, die durch den Betrieb mittels Wärme Arbeit leistet, im Maximum höchstens $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ sein können, wenn T_1 und T_2 die aussersten absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen die arbeitende Substanz sich bewegt. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so musste man schliessen, dass der in Form von Wärme in die Maschine hineingesteckte Energiebetrag niemals als frei verwandelbare mechanische Energie vollständig wieder herauskommen könne. Beim galvanischen Element sind diese beiden Energieen, die, welche verwandelt wird, und die, welche als elektrisch durch das Element erhalten wird, aber im allgemeinen nicht nur gleich, sondern man kann sogar noch mehr frei verwandelbare Energie aus dem Element herausbekommen, als diejenige Energiemenge beträgt, welche durch den chemischen Umsatz frei wird. Man schloss daher, dass sich die potentielle chemische Energie Zink/Schwefelsäure unmittelbar in elektrische verwandle, und es müsse dem menschlichen Geiste unmöglich sein, zu begreifen, wie dies vor sich gehe. Auf diesen Prozess brauchte dann der Satz von dem Nutzeffekt der Umwandlung keine Anwendung mehr finden. Vor 20 Jahren noch und früher immer glaubte man, dem gesunden Menschenverstande in diesem Punkte viel eher trauen zu dürfen, denn man sagte allgemein, das Zn wird in der galvanischen Zelle verbrannt und die hier gewonnene Wärme wird als Wärme rationeller ausgenutzt, als unter dem Kessel der Dampfmaschine. Nur sagte man weiter, trotzdem dieselbe Naturkraft in dem einen Falle rationeller ausgenutzt wird, als in dem andern, ist der rationellere Prozess nach dermaliger allgemeiner Sachlage in finanzieller Hinsicht dem unrationelleren, Verbrennung der billigeren Kohle unter dem Dampfkessel, doch vorzuziehen. In der neueren Zeit hat man geglaubt, die Erzeugung des Stromes beruhe darauf, dass sich die eine Elektrode in Form von Ionen auflöse, und schrieb daher jener Elektrode eine elektrolytische Lösungstension zu. Man glaubte, infolgedessen würde es gelingen, die Kohle elektrolytisch zu lösen, so würde an Stelle des Zn sich die Kohle setzen lassen. Jedoch Lösung allein thut es auch nicht, sondern es muss erstens Wärme dabei frei werden, und zweitens muss diese Wärme auch zum Betrieb des Stromes aufgebraucht werden können und nicht etwa zum grössten Teil weggehen, so dass man ein sich erwärmendes Element erhält. Ob dies geschicht und in welchem Betrage, beruht aber auf der Differenz der eingeprägten Potentiale der zur Konstruktion der Zelle angewandten Metalle. Um die Umwandlung der Wärme in Elektrizität numerisch ausdrücken zu können, kann als Prinzip oder Fundamentalhypothese der Satz zu Grunde gelegt werden: Die elektrisch wirksame Kraft der Wärme ist der absoluten Temperatur proportional, also $E = \alpha T$, wobei E die elektromotorische Kraft, α ein Proportionalitätsfaktor und T die absolute Temperatur. Dieser Satz bezw.

die Formel, lässt sieh aus der Vorstellung, dass Wärme molekulare Bewegung ist, ableiten[1]), hat also mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip nichts zu thun. Dies ist wichtig. αT lässt sich nun zerlegen in $\alpha T = U_1 + U_2 = \alpha_1 T + \alpha_2 T$ wobei U_1 aus dem chemischen Umsatz in der Zelle entspringt, U_2 aber in die Umgebung abgeführt oder aus ihr entnommen wird, je nachdem die Differenz der von vornherein gegebenen eingeprägten Potentiale grösser oder kleiner als U_1 ist. α^2 ist das, was man »Temperaturkoeffizient« nennt[2]).

Elster und Geitel haben gezeigt, dass sich eine liehtelektrische Zelle konstruieren lässt, in welcher Natrium das bestrahlte Metall ist, und dass der ganze Entladungsvorgang vom Natrium einerseits und einem Platindraht anderseits innerhalb eines vollständig abgeschlossenen Raumes sich vollzieht. Damit ist bewiesen, dass hykroskopische Einflüsse, denen man bei der Diskussion der Wirksamkeit der sogenannten trockenen oder Zamboni'schen Säulen eine so breite Wirksamkeit zuschrieb, bei dieser Zelle keine Rolle spielen, denn durch die Anwesenheit des Natriums, des besten Trockenmittels, würde jede Spur von Feuchtigkeit weggenommen werden. Ebenso ist die Wirksamkeit der Zellen nicht auf eine Oxydation zurückzuführen, denn eine solche Zelle, mit einem indifferenten Gase gefüllt, giebt auch Strom. Auch nicht durch eine chemische Veränderung des vom Licht durchlaufenen Gases lässt sich die Wirksamkeit erklären, denn bis jetzt hat sich z. B. noch nicht nachweisen lassen, dass die Gase der vom Sonnenlicht durchlaufenen Atmosphäre sich chemisch verändert hätten. Das zum Betrieb dieser Zelle gewöhnlich angewandte ultraviolette Licht kann durch Röntgenstrahlen oder die von Becquerel entdeckten Uranstrahlen ersetzt werden. Eine Substanz, die Uranstrahlen aussendet, nennt man eine radioaktive Substanz. Mit demselben Recht, mit welchem man dem Papier in der Zamboni'schen Säule Spuren von Feuchtigkeit zuschrieb, mit demselben Recht konnte man annehmen, das Papier enthalte einen minimalen Gehalt einer radioaktiven Substanz; oder auch ihre Wirksamkeit beruhe auf dem faserigen Gefüge des zwischen die verschiedenen Metalle eingeschalteten dritten Stoffes, indem durch die faserige Beschaffenheit die notwendige pendelartige Uebertragung der Elektrizität zwischen den Metallen bewirkt wird. Die Funktionsunfähigkeit solcher Säulen wäre dann darauf zurückzuführen, dass die Fasern in ihrer Pendelwirkung erlahmen. Sicherlich beruhte die Wirksamkeit der von Behrens mittels Feuersteinplatten konstruierten Trockensäulen auf einem Gehalt an radioaktiver Substanz.

Bringt man also eine geringe Menge Uranpecherz oder noch besser Radium oder Polonium zwischen ein Zn/Cu-Paar, so hat man dieselbe Wirkung, als wenn man durch die siebartig gestaltete Zinkplatte das Kupfer mittels ultravioletten Lichtes oder noch besser Röntgenstrahlen bescheinen lässt. Ein Röntgenapparat bedarf aber zu seinem Betrieb mehr Energie, als man mittels einer lichtelektrischen Zn/Cu-Zelle erhalten kann, und man kann mit einem Röntgenapparat nur eine oder wenige Zellen betreiben, man kann also gar nicht daran denken, die Röntgenapparate durch einen Ueberschuss an Energie, welche man aus den von ihnen betriebenen lichtelektrischen Zellen erhielte, speisen zu lassen. Konstruiert man aber mittels Uranpecherz Batterieen, ähnlich wie die trockenen Säulen, nur dass an Stelle des Papiers der letzteren Uranpecherz tritt, so fällt jener Umstand weg, und man erhält sehr hohe elektromotorische Kräfte, und falls man die Zink-Kupferplatten nicht sehr gross nimmt, grosse innere Widerstände, daher geringe Stromstärken. Es bietet dann keine Schwierigkeit, einen solchen hochgespannten Strom von geringer Intensität in einen solchen hoher Intensität und geringer Spannung zu transformieren.

Die E. M. K. des geschlossenen galvanischen Elementes wird also wesentlich bestimmt durch die Zahl der Undulationen, indem sie sich berechnet aus dem Widerstand W des Stromkreises und der pr. Sek. durch die Undulationen übertragenen Elektrizität $E = i \cdot W$.

Wenn dagegen durch das zusammengelötete Zn/Cu-Paar kein Strom fliesst, so besteht auch keine Potentialdifferenz zwischen ihnen. In der Abhandlung: Beschreibung eines p·m·2·A sagte ich auch, dass durch die abwechselnde, ableitende Berührung des Bi und Sb abwechselnd jedes der Stücke die Ladung $0_u + 2_e$ oder -2_e erhält. Es besteht also auch kein Potentialsprung zwischen einem zusammengelöteten Metallpaare, auch nicht von der Grösse der bei dem thermoelektrischen Strom wirksamen E. M. K., falls man ein Thermoelement aus ihnen macht und den Wert der Potential-

[1]) Das thermoelektrische Potential S. 1—45.

[2]) Näher eingegangen wird auf diese Dinge in einer späteren Abhandlung.

differenz berechnet nach der Formel γT, wo der Temperaturkoeffizient des Thermoelements (kleine Temperaturdifferenzen der Lötstellen vorausgesetzt) und T die absolute Temperatur der Lötstelle; sondern die Potentialdifferenz, falls die Elektrizität in Ruhe ist, ist zwischen ihnen Null, absolut Null. Ein solches Metallpaar verhält sich wie ein Körper, der statischer Influenz unterliegt. Auf der dem influenzierenden Körper zugewandten Seite ist dieser ungleichnamig, auf der entgegengesetzten Seite gleichnamig elektrisch. Das Potential ist dagegen auf dem ganzen Körper constant. Während in diesem Fall durch eine äussere Kraft der Zustand geschaffen wird, wird dies beim Zn/Cu-Paar durch Kräfte bewirkt, die innerhalb des Systems liegen. Dass zwischen zwei in Berührung befindlichen verschiedenen Metallen keine Potentialdifferenz bestehen kann, folgt theoretisch schon aus der Maxwell'schen Theorie, derzufolge sich der Aether wie eine incompressible Flüssigkeit verhält und elektrischer Potential den Druck der Flüssigkeit bedeutet. Im Ruhestand kann also innerhalb der Leiter, wo der Aether frei beweglich ist, keine Druckdifferenz bestehen. Praktisch ist dies die einzige Möglichkeit, sich aus einem unendlichen Gewirre sich widersprechender Konsequenzen zu ziehen, auf die man stiesse, falls man auch nur die geringste Potentialdifferenz für den Ruhestand annähme. Diese neue Annahme ist von der grössten theoretischen Tragweite, und sie zieht mehrere neue fundamentale Begriffsbildungen nach sich. Man muss namentlich eine Kapazität einführen, die von dem Volum der beim Voltaschen Fundamentalversuch angewandten Metalle abhängt. Daraus ergiebt sich eine Elektrizitätszufuhr bei konstantem Potential (die analog ist der Wärmezufuhr bei konstantem Druck). Infolgedessen ist der Potentialbegriff schärfer zu fassen als bisher. Man muss nämlich zwischen mathematischem und physischem Potential unterscheiden. Das letztere besitzt eine von der elektrischen Intensität unabhängige Grösse, das erstere dagegen hängt zusammen mit ihr, zufolge der mit Hülfe elektrischer Teilchen aufgebauten Potentialtheorie, die weiterhin zum Ausbau einer idealistischen Elektrostatik benutzt wurde.

Fliesst nämlich von einer Kugel mit dem Radius r eine Elektrizitätsmenge e weg, so muss man auf ein Potential $\frac{e}{r}$ schliessen. Physikalisch kann jedoch bei konstantem Potential auch Elektrizität wegfliessen. So fliessen durch statische Induktion auf eine Kugel, die mit der Erde in Verbindung steht, die verschiedensten Elektrizitätsmengen ab, je nach der Stärke der induzierenden Ladung und der Entfernung dieser Ladung von unsrer erstgenannten Kugel. Das Potential dieser bleibt aber = o. Ihre Kapazität ist konstant = r. Daraus folgt, dass die Kapazität des Systems sich verändert. Nun fliessen die Elektrizitätsmengen aber doch nur von der Kugel ab, nicht von der Umgebung, es ist also ganz widersinnig, der Kugel eine konstante Kapazität zuzuschreiben, wie es die jetzige Elektrostatik thut. Man ging jedoch auf diesen Sachverhalt gar nicht ein, da aus dieser Auffassungsweise doch weiter nichts zu entspringen schien, und sprach nur von der Kapazität des ganzen Systems. Die geschilderte Auffassungsweise und Analisierung des Vorganges hat jedoch nun durch den Voltaschen Fundamentalversuch hohe aktuelle Bedeutung erlangt. Da man elektrische Kapazität als diejenige Elektrizitätsmenge definierte, welche nötig ist, das Potential des Körpers um 1 zu erhöhen, so setzte man stillschweigend voraus, dass die Kapazität eines gegebenen Körpers eine konstante ist, dass sich also das Potential notwendig ändern müsse. Nach der mit Hülfe fernwirkender elektrischer Teilchen aufgebauten Elektrostatik müsste dies freilich auch theoretisch der Fall sein. Genau so wie sich bei Wärmezufuhr bei konstanter Temperatur Kapazität und Druck eines gasförmigen Körpers ändern, so hier bei Zufuhr von Elektrizität bei konstantem Potential elektrische Kapazität und elektrische Intensität. Die Begriffe der alten Elektrizitätslehre reichen also nicht aus. Es kann nicht nur ohne äussere Kräfte, sondern überhaupt ohne eine irgendwo präexistierende Potentialdifferenz eine Ladungsverschiedenheit bestehen. Es hängen also Intensität und Potential physikalisch im allgemeinen überhaupt nicht zusammen. Man fand, dass die fernwirkende Ladung einer elektrischen Kugel auch geändert wird durch verschiedene Gase, welche die Kugel umgeben, und nahm an, dass die Kapazität der Kugel auch von jenen Gasen abhänge. Wir müssen nun den weiteren Schritt thun, der Kugel überhaupt keine konstante Kapazität zuzuschreiben, sondern nur unter Angabe der übrigen Umstände.

Denken wir uns im Innern einer Hohlkugel zwei Körper, von denen der eine +, der andere — geladen ist, die Kugel mit der Erde verbunden, so ist deren Potential = o,

und ihre Oberfläche ist zum Teil +, zum Teil — geladen, und es lässt sich auf der Oberfläche eine Linie ziehen, welche die + und — elektrischen Teile von einander trennt. Aehnlich ist es bei einem Zn/Cu-Paar. Die im soeben geschilderten Falle durch ein im Innern der Kugel verborgenes entgegengesetzt elektrisiertes Körperpaar erzeugte Scheidungskraft wird bei einem Zn/Cu-Paar durch den Unterschied der Wärmebewegung im Zn und Cu bewirkt. Die Ladungsverschiedenheit kann durch eine fingierte Potentialdifferenz gemessen werden, aber in letzterem Falle ist sie nicht da. Während eben eine präexistierende Potentialdifferenz dazu gehört, um durch die gewöhnlichen Mittel der Elektrostatik eine Ladungsverschiedenheit zu erzeugen, ist das mittels eines Zn/Cu-Paares ohne solche irgendwo vorhandene präexistierende Potentialdifferenz möglich. Im Zn ist die Tendenz vorhanden, infolge der anderen molekularen Bewegungen und Distanzen, als sie im Cu vorhanden sind, ein grösseres Potential (Aetherdruck) zu erzeugen als in diesem, wodurch eben eine Verschiebung des Aethers (Elektrisierung) eintritt in Richtung Zn→Cu, falls man sie in Berührung bringt, der am Schluss in der ganzen Kombination vorhandene Aetherdruck hat aber überall denselben Wert. Das Spannungsgesetz Volta's ist der natürliche Ausdruck dieses Sachverhalts. Es besagt bekanntlich, dass falls man die Potentialdifferenzen zwischen zwei Metallen M und N durch (M, N) bezeichnet, dass zwischen 3 Metallen A, B und C : $(A, B) + (B, C) + (C, A) = 0$. Dies ist selbstverständlich, wenn jeder einzelne Wert $= 0$ ist.

Denkt man sich nun je einen Stab aus Zn und Cu zusammengelötet, in Form eines Hufeisens gebogen und zwischen den Schenkeln ein Pendel aufgehängt, so bewegt sich dieses zwischen den Schenkeln hin und her, indem es durch die Verschiedenheit der elektrischen Intensität an der Oberfläche des Zn und Cu getrieben wird, + Ladung von Zn aufnimmt und sie zum Cu überträgt und an dessen Oberfläche sie gegen — Ladung austauschend. Während dieser Pendelbewegungen finden im Innern des Zn/Cu-Paares in Richtung vom Cu zum Zn Stromstösse statt; findet pro Stromstoss ein Elektrizitätstransport e, pr. Sekunde n solche Stösse statt, so ist dies ein Strom von der Intensität $i = n e$ und daraus berechnet sich, falls W der Widerstand des Kreises, eine elektromotorische Kraft $E = i W = n e W$. Die Energie des Stromes stammt aus der Umgebung und fliesst in Form von Wärme dem während des Betriebes sich abkühlenden Zn zu, weil der Strom eben durch den Ueberschuss des im Zn erzeugten Aetherdruckes über den im Cu erzeugten getrieben wird.

Man sieht also, dass in dem Moment, in dem ein Stromstoss vom Cu zum Zn stattfindet, um die konventionelle Ausdrucksweise über Richtung des elektrischen Stromes zu gebrauchen, also ein Aetherabfluss vom Zn zum Cu erfolgt, durch die ganze Oberfläche des Zn Wärme zuströmt. Dies ist ein bis jetzt noch nicht erkannt gewesenes thermoelektrisches Phänomen.

Da durch die ganze Oberfläche eines Zn-Stückes beim Einsetzen des Voltastromes Wärmezufuhr stattfindet, zwischen den beiden zur Anstellung des Versuches dienenden Stücken aber kein Potentialsprung während der Ruhe bestehen soll und ausserdem an der Kontaktstelle Erwarmung eintritt, falls das Zn mit Eisen oder einem andern Metall kombiniert ist, das in der Seebeck'schen Reihe in umgekehrter Folge als in der Volta'schen sich an das Zn schliesst, so muss man annehmen, dass an der Kontaktstelle während der Bewegung ein neues Potential auftritt. Es ist daher zweckmässig, es thermoelektrokinetisches Potential zu nennen. Bei umgekehrter Stromrichtung wirkt es treibend, wodurch sich die Kontaktstelle abkühlt. Die kalorische Wirkung dieses Potentials kann man daher ausschalten, indem man einen Wechselstrom durch die Kontaktstelle schickt. Die Wirksamkeit der ersten E. M. K. hängt aber von der Richtung des Stromes, der das Zn durchfliesst, offenbar nicht ab, falls seine Intensität von derjenigen ist, die der von uns Voltastrom genannte besitzt. Es muss sich also eine Metallkombination bei Durchsendung eines Wechselstromes von der Intensität des Voltastromes stets abkühlen. Dies wäre ein Phänomen, das sich als viertes dem Seebeck'-, Peltier- u. Thomson'schen anreiht.

Es liegt dann nahe, zu untersuchen, ob es nicht noch ein fünftes Phänomen giebt, das man erhielte, indem man einen Wechselstrom von der Intensität des Voltastroms durch ein durchaus homogenes Metallstück sendet. Die eine Phase des Stromes würde abkühlend wirken, die andere die inneren Spannungszustände wieder ausgleichen, welche durch die erste hervorgerufen wurden. Der Effekt wäre proportional der Stromstärke; nebenher liefe dann die dem Quadrat der Stromstärke proportionale Joule'sche Wärme,

welche für Stromstärken von der genannten Grössenordnung zu vernachlässigen wäre, gegenüber der Wirkung, die der ersten Potenz proportional ist.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Gloria-Erregersalz (Salmiakcalcidum).

Der wesentliche Vorteil der mit Gloria-Erregersalz beschickten Elemente besteht darin, dass dieselben neben starkem Strom und hoher Spannung sehr konstant und gleichmässig wirken und bei grossem Erholungsvermögen gut depolarisieren und 2½ mal grössere Lebensdauer haben. Sodann erfordern solche Elemente keinerlei Unterhaltung, weil Gloria-Erregersalz — im Gegensatze zu Salmiak — nicht auskrystallisiert, nicht austrocknet und nicht einfriert. Die Elektroden bleiben stets rein und verbrauchen sich sehr gering, wohingegen Salmiak und Chlorzink die Zink-Elektroden stark verbrauchen und auf denselben unlösliche Oxydkrusten ablagern, was bei Anwendung von Salmiakcalcidum nicht der Fall ist.

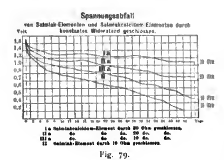


Fig. 79.

Als Beweis für die grössere Leistungsfähigkeit der Salmiakcalcidum-Elemente gegenüber Salmiak-Elementen dienen die Prüfungs-Resultate. Die Ergebnisse der Prüfung sind in der obenstehenden Figur graphisch dargestellt. Man erkennt, dass der Abfall der Spannung bei Salmiakcalcidum-Elementen auch bei starker Dauerbeanspruchung erheblich geringer ist, als bei Salmiak-Elementen.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass ein Element mit Salmiakcalcidumlösung wesentlich mehr leistet, als mit gewöhnlicher Salmiaklösung, und zwar beträgt die

Mehrleistung in den ersten 15 Tagen . . 25%
Mehrleistung „ „ „ 30 „ . . 30%
Mehrleistung „ „ „ 45 „ . . 33⅓%

u. s. w., sowie dass die Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum eine wesentlich höhere ist, als bei Füllung mit gewöhnlichem Salmiak. Nimmt man als Durchschnittswert der niedrigsten Spannung 1,0 Volt an, so ergiebt sich eine 2½ mal grössere Haltbarkeit bei Füllung mit Salmiakcalcidum gegenüber Salmiak.

Als vorteilhaft ist das Nichtaustrocknen, das Ausbleiben der Krystallbildung, sowie das Reinbleiben der Elektroden hervorzuheben, was namentlich auch für Trockenelemente sehr wertvoll ist.

Gloria-Erregersalz wird in gesättigt wässeriger Lösung verwendet (für nasse Elemente 300 Gramm Gloriasalz in 1 Liter Wasser gelöst. Für Trockenelemente je nach deren Aufbau 400 bis 500 Gramm pro Liter). Das Salz löst sich sehr leicht. Zum Lösen eignet sich jedes Wasser, am besten weiches Wasser. Bei Verwendung von hartem Wasser entsteht eine vorübergehende Trübung, die aber von selbst verschwindet. Gloriasalz-Elemente sollen nicht mit Salmiak-Elementen in einer Batterie vereinigt werden.

Das Salz ist zu beziehen durch die Chemische Fabrik Busse, Hannover-Linden.

Ueber das elektrolytische Beizen von Metallen. (Elektrotechn. Anzeiger, 22, 108.)

Metallplatten werden in der Regel gebeizt, indem man sie in saure oder alkalische Lösungen taucht. Bei Eisen, Kupfer und Legierungen des letzteren verwendet man Säuren, dagegen bei Aluminium und Zink alkalische Lösungen. Diese Beizverfahren erfordern aber viel Zeit und sind teuer; die Lösung wird allmählich schwächer; es ist ferner auch schwer in dem Fall, in welchem das Metall einen gewissen Wert besitzt, das Metallsalz wieder aus der Lösung zu gewinnen; endlich ist die Wirkung der Bäder eine zerstörende, was für die betreffenden Einrichtungen von grossem Nachteil ist und auch für den Arbeiter schädlich werden kann. Ausserdem ist es schwer, die Säure zu entfernen, wenn man dieselbe nicht mehr benutzen kann. Es ist schon eine grosse Anzahl von elektrolytischen Verfahren vorgeschlagen worden, aber nur ein einziges, nämlich dasjenige von Cowper-Coles ist in die Praxis eingeführt worden und zwar findet dasselbe zum Beizen von Dampfkessel-Wasserröhren Verwendung. Diese Methode besitzt jedoch den Uebelstand, dass ein Säurebad erforderlich ist. Die Vereinigte Elektrizitäts-Aktiengesellschaft, Wien-Budapest, hat sich ein Beizverfahren patentieren lassen, welches in bezug auf Schnelligkeit und Oekonomie des Prozesses günstige Resultate liefern soll. Dasselbe ist nach

»L'Electricien« für sämtliche Metalle verwendbar; das Bad wird mit dem Gebrauch nicht schwächer. Man kann das aufgelöste Metall leicht wieder gewinnen, falls es die Mühe lohnt; ferner ist die Lösung neutral und kann ohne irgend welche Umstände herausgenommen werden. Der benutzte Elektrolyt ist eine alkalische Salzlösung. Das zu beizende Metall bildet die eine Elektrode, während die andere aus Kohle oder aus einem Metall, welches nicht angegriffen wird, besteht. (Wie wir später sehen werden, kann dieselbe auch aus dem zu bearbeitenden Metall hergestellt sein.) Kommen Eisen, Kupfer oder Legierungen des letzteren in Frage, so wird das Metall als Anode benutzt. Das Metalloxyd, welches sich an der Anode bildet, wird durch das Alkalioxyd wieder zersetzt, so dass der Elektrolyt beständig regeneriert wird. Zink und Aluminium werden dagegen als Kathoden verwendet. Es bildet sich an der Kathode eine Verbindung des Alkalis mit dem Zink oder Aluminium, auf welche die freigewordene Säure des Alkalisalzes einwirkt, so dass das Zink und Aluminium als Oxyde gefällt werden. Das Bad kann auch zur Entfettung metallischer Oberflächen dienen; in diesem Falle bildet das Metall die Kathode, und die alkalische Lösung, welche das Durchfliessen des elektrischen Stromes erzeugt, löst das Fett. Verwertet man das Bad zum Beizen von Schwarzblech, welches für die Fabrikation von Weissblech bestimmt ist, so geht der Prozess in folgender Weise vor sich: Man nimmt als Elektrolyt eine 20prozentige Lösung von Natriumsulfat (wie es fabrikmässig hergestellt wird); das zu behandelnde Eisen stellt die Elektroden dar. Man lässt zunächst einen Strom eine bestimmte Zeit in derselben Richtung hindurchfliessen, so dass die Bleche, welche die Anoden darstellen, gebeizt werden, während die als Anoden dienenden Bleche entfettet werden. Man nimmt dann die gebeizten Bleche heraus, ersetzt sie durch neue und kehrt die Stromrichtung um, so dass die Bleche, welche man vorher entfettet hatte, jetzt gebeizt, und die neu in das Bad eingestellten Bleche entfettet werden. Ist das Verfahren beendet, so wird der Strom unterbrochen, man entfernt die gebeizten Bleche aus dem Bade, bringt neue an deren Stelle und kehrt abermals die Stromrichtung um. Dieser Prozess wird stets in der Weise fortgesetzt, dass die Bleche zunächst entfettet und dann gebeizt werden. Die Dauer des Verfahrens ist selbstverständlich von der Stromstärke abhängig; mit einem Strom von 60—120 Ampère pro qm Oberfläche des zu beizenden Bleches dauert dasselbe ungefähr eine halbe Stunde. Da jedes Blech zwei Behandlungen unterworfen werden muss, so beträgt der Stromverbrauch 60—120 Ampèrestunden pro qm Blech. Bei einer mittleren Spannung von 4 Volt ist der angegebene Energieverbrauch ein sehr geringer, nämlich 240 bis 480 Wattstunden pro qm Blech. Die Bleche werden in Rahmen aus Eisendraht geschoben; der letztere ist mit Blei überzogen, damit er vom Elektrolyten nicht (?) angegriffen wird. Die Rahmen besitzen einen Hohlraum von ca. 20 mm Breite und am oberen Teile resp. seitlich eine Oeffnung zum Einbringen des Bleches. Dieses berührt an mehreren Punkten den Rahmen, damit es sich nicht werfen kann und ein genügender elektrischer Kontakt vorhanden ist. Die Rahmen werden parallel zu einander aufgestellt und unter sich durch Holzstücke isoliert. Ferner werden die Rahmen 1, 3, 5, 7 etc. mit einem Leitungsdraht verbunden, während die dazwischen liegenden Rahmen 2, 4, 6 etc. die andere Elektrode bilden und mit dem anderen Leitungsdraht in Verbindung stehen. Die Behälter für die Bäder sind in der Regel aus Beton hergestellt, die gesamten Elektroden können zur Auswechslung der Bleche auf einmal herausgehoben werden. Wenn man den Strom hindurchfliessen lässt, findet eine starke Gasentwicklung statt, und die Lösung wird trübe; die Flüssigkeit erwärmt sich und es bilden sich schwarze oder rotbraune Flocken von Eisenoxydhydrat, welche sich am Boden des Behälters absetzen oder an der Oberfläche schwimmen. Mittels einer Pumpe schafft man die trübe Flüssigkeit in einen Reinigungsapparat, von wo man dieselbe in das Bad zurückbringt. Die Spannung beträgt ungefähr 4 pCt. pro Zelle; man kann bei Benutzung einer höheren Spannung mehrere solcher Zellen auf einmal behandeln. Das Verfahren ist in einer grossen Blechfabrik in Teplitz (Böhmen) erprobt worden, und man ist gegenwärtig beschäftigt, eine Anlage einzurichten, um das Verfahren im grossen auszuführen.

—

Einwirkung von Wasser auf Blei. (Bissarié, »Bull. des sciences pharmacolog«).

Verfasser hat nach einem Berichte d. Ztschr. neue experimentelle Untersuchungen angestellt, um die vielumstrittene Frage von der Schädlichkeit der Wasserleitungsbleiröhren endgiltig zu entscheiden. Er brachte destilliertes Wasser, Lösungen von Chlornatrium (Kochsalz) (1 : 1000), von Kaliumnitrat (1 : 1000), von Natriumsulfat (1 : 1000), von Calcium- und Ammoniumsalzen, von Gemischen aller dieser Salzlösungen, sowie Trinkwasser und kohlensaures Wasser mit reinem Blei, sowie solchem, welches mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) in Kontakt war, längere Zeit in Berührung und stellte dann fest, ob eine Lösung von Blei stattgefunden hatte. Es ergab sich: 1. Wasser und alle Salzlösungen greifen Blei mehr oder weniger an, wenn es sich im Kontakt mit einem anderen Metall (Kupfer, Messing, Eisen, Nickel) befindet. Das Einwirkungsprodukt ist Bleihydroxyd. 2. Am energischsten wirken ein: reines Wasser, Nitratlösungen und Lösungen von Chloriden. Solche Flüssigkeiten greifen Blei schon in Gegenwart von Luft an, ohne dass es sich im Kontakt mit anderen Metallen befindet. Bikarbonatlösungen und kohlensaure Wässer wirken an sich kräftig auf Blei ein, doch wird die Einwirkung durch die sich bald bildende Schicht von unlöslichem Bleikarbonat, mit welchem sich das Metall über-

zieht, aufgehoben. Da die meisten Trinkwässer Bikarbonate und Sulfate enthalten, so greifen dieselben Blei nur in geringem Masse an, doch findet stets eine Einwirkung statt, wenn sich das Blei mit einem anderen Metall im Kontakt befindet, besonders wenn die Rohren neu sind. Auch ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass Trinkwässer nur wenig Bikarbonate, hingegen reichliche Mengen von Chloriden und Nitraten enthalten können. Die Gefahren, welche die Einwirkung von Trinkwasser auf Blei für die Konsumenten mit sich bringt, würden wesentlich vermindert werden, wenn man bei der Verwendung von Bleirohren zu den Leitungen jeden Kontakt des Bleies mit einem anderen Metall — mit Messinghähnen und dergleichen — vermeiden und das Wasser vor dem Austritt zum Gebrauch durch eine Filtriervorrichtung von etwa mechanisch mitgerissenen Bleiverbindungen reinigen würde. Das Verzinnen der Bleirohren hat sich nicht bewährt, da durch die Kontaktwirkung zwischen Blei und Zinn elektrische Einwirkungen stattfinden und Korrosionen an der inneren Fläche der Röhren entstehen. Ein Zusatz von Kalk zu stark kohlensäurehaltigen Wässern ist nicht empfehlenswert, denn hierdurch wird die Bildung von Bleikarbonat, welches gerade einen Schutz gegen die Einwirkung des Wassers auf Blei bewirkt, aufgehoben. Der Verfasser hat sich überzeugt, dass ein Wasser, welches eine sehr geringe Einwirkung auf Blei ausübte, nach Zusatz von Kalk das Metall in weit hoherem Masse angriff. Im allgemeinen ist nach diesen Untersuchungen darauf zu achten, dass die bleiernen Wasserleitungsröhren nicht in unmittelbare Berührung mit anderen Metallen kommen, wenn nicht die lösende Wirkung des Wassers auf Blei wesentlich erhöht werden soll.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien. — W. A. Th. Müller und Adolf Krüger in Berlin. — D. R. P. 111406.

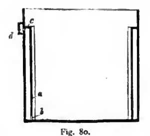


Fig. 80.

Die an dem Batteriegefäss zur Führung der Elektroden angebrachten Rippen *a* sind hohl ausgeführt, wodurch senkrechte Kanäle entstehen, die unten durch

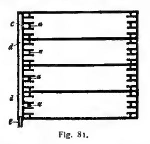


Fig. 81.

Oeffnung *b* mit dem Batterieraum und oben durch Oeffnungen *c* mit der Zuführungsrinne *d* verbunden sind. Letztere ist vollständig abgeschlossen und mit einem Entlüftungshahn und dem Schlauchzapfen *e* zum Anschluss an den die Erregerflüssigkeit enthaltenden Vorratsbehälter versehen. Durch Heben des letzteren fliesst die Flüssigkeit aus diesem in das Batteriegefäss. Das Entleeren erfolgt nach Schliessen des Entlüftungshahnes durch Senken des Vorratsbehälters, indem aus der zuvor vollständig gefüllten Rinne *d* die Flüssigkeit abfliesst und dadurch die Flüssigkeit aus dem Batterieraum nachgesaugt wird.

Galvanisches Element mit nur einer Flüssigkeit. — Léon Guilard und Eugène Henri Roeh in Paris. — D. R. P. 111407.

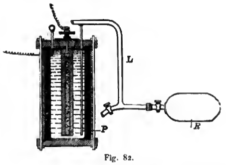


Fig. 82.

Die galvanische Batterie ist mit einem Behälter *R* verbunden, in welchem der gasförmige oder flüssige Erregerstoff unter Druck aufbewahrt wird. Dieser strömt durch die Rohrleitung *L P* in die Batterie und reichert das in letzterer befindliche Wasser an. Infolge des Ueberdrucks wird letzteres mit dem Erregerstoff übersättigt und in eine sehr wirksame Erregerflüssigkeit verwandelt. Als Erregerstoffe können beispielsweise Sauerstoff, Chlor, Brom oder Oxyde der letzteren benutzt werden.

Bleipresse zum Walzen von Stromsammlerplatten. — Akkumulatoren- und Elektricitätswerke-Aktiengesellschaft vormals W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. 111500.

Mittels dieser Bleipresse werden Stromsammlerplatten gewalzt, deren Oberflächen in einzelne Felder mit schräg zur Walzrichtung verlaufenden Rippen zerlegt sind. Unmittelbar vor dem Mundstück der Presse

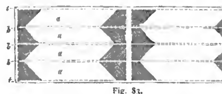


Fig. 83.

sind zwei Walzen *d e* angeordnet, die aus einzelnen, der Breite je eines Feldes *a* entsprechenden Scheiben *m n o p* mit schräg zur Walzrichtung verlaufenden Rippen und aus dünnen, dem Zwischenraum *b* der einzelnen Felder bezw. der Breite der seitlichen Ränder *l* entsprechenden

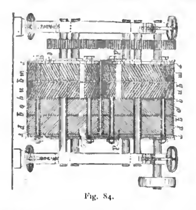


Fig. 84.

Scheiben *q r* bestehen. Je zwei neben einander liegende Scheiben *m n o p* besitzen entgegengesetzt verlaufende Rippen, zu dem Zweck, den beim Walzen in dem einen Felde in schräger Richtung entstehenden Druck stets durch den in dem benachbarten Felde entstehenden Druck nach der anderen Richtung aufzuheben und dadurch beim Walzen ein seitliches Verdrängen des Materials zu verhindern.

Apparat zur elektrolytischen Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Wilhelm Stelzer in Kolonie Grunewald b. Berlin. — D. R. P. 111574.

Der Apparat hat die Form eines Cylinders. Die Elektroden sind so angeordnet, dass in Abständen von etwa 4 cm abwechselnd positiv und negativ-elektrische, durchlöcherte Platten, die aus Kohle, aus Metallsuperoxyden o. dgl. hergestellt sind, über einander lagern. Sämtliche positive, sowie sämtliche negative Platten sind durch Kohlenstäbe mit einander verbunden. Um eine Berührung dieser Stäbe mit den mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Platten zu verhindern, sind die Stäbe an diesen Stellen mit Glasröhren überzogen.

In den untersten Raum mündet das Rohr, welches die zu zersetzende Salzlösung zuführt; ausserdem ist eine Vorrichtung angebracht, um Luft bezw. Ozon einzuleiten, zu dem Zwecke, das austretende freie Chlor sofort zu oxydieren, die schädliche Reduktionswirkung des Wasserstoffes auf die gebildeten unterchlorigsauren Salze aufzuheben, sowie die Salzlösung mechanisch gleichmässig zu verteilen. Die überschüssige Luft und etwa auftretende Gase werden durch ein Rohr im Deckel des Apparates abgeführt.

Isolationsplatte für die Elektroden elektrischer Sammlerbatterien. — Edwin Lyman Lobdell in Chikago. — D. R. P. 111576.

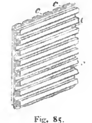


Fig. 85.

Eine aus durchlässigem Isolationsstoff bestehende Platte ist auf beiden Seiten mit Nuten versehen, von denen die Nuten auf der einen Seite die auf der andern Seite kreuzen. Die Tiefe der Nuten kann kleiner oder grösser als die halbe Plattendicke sein.

Sekundärelement. — Titus Ritter v. Michalowski in Krakau. — D. R. P. 112351.

Die aus Nickel hergestellte Kathode ist mit einem festhaftenden und leitenden Ueberzug von Nickeloxyd bedeckt. Dieser wird dadurch hergestellt, dass das Nickelmetall in reinem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen unter gewöhnlichem oder höherem Druck bei einer oberhalb 300° und unterhalb der Rotglut liegenden Temperatur erhitzt wird. Die Herstellung des Ueberzeges kann auch dadurch erfolgen, dass das Nickelmetall mit oxydierenden Stoffen wie Chloraten, Ammoniumnitrat und anderen behandelt oder in geschmolzenen sauerstoffhaltigen Elektrolyten bei der oben angegebenen Temperatur als Anode verwendet wird.

Verfahren zur gleichzeitigen Darstellung von Baryumoxyd und Baryumsulfid im elektrischen Ofen. — Charles Schenck Bradley in Avon und Charles Borrows Jacobs in East Orange, V. St. A. D. R. P. 111667.

Ein inniges Gemenge von 137 Teilen Schwerspath und 7 bis 12 Teilen Kohle wird im elektrischen Ofen erhitzt. Dabei bildet sich anfänglich ein Gemenge von Baryumsulfid und Baryumsulfat, infolge der durch die hohe Temperatur bedingten grösseren Affinität des

Bariums zum Sauerstoff als zum Schwefel, tritt aber beim weiteren Erhitzen eine Nebenreaktion ein, nach welcher sich ein grosser Teil des entstandenen Bariumsulfids mit dem nach unverändertem Bariumsulfat unter Bildung von Bariumoxyd umsetzt, $BaS + 3\,BaSO_4 = 4\,BaO + 4\,SO_2$, sodass neben 40 pCt. Sulfid etwa 60 pCt. Oxyd erhalten werden.

Verfahren zur Aufarbeitung der verbrauchten wirksamen Masse elektrischer Sammler. — Akkumulatoren- und Elektrizitätswerke-Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. D. R. P. 111912.

Das Verfahren bezweckt, die verbrauchte wirksame Masse elektrischer Sammlerplatten, welche hauptsächlich aus Bleischwamm, Bleisulfat und aus organischen Beimengungen besteht, auf möglichst vorteilhafte Weise aufzuarbeiten, wobei der Hauptwert des Verfahrens darin liegt, dass man als Endprodukt die Ausgangsmaterialien für die Herstellung von Akkumulatoren in äusserst feiner Verteilung erhält. Dies wird dadurch erreicht, dass man die genannte Masse, nachdem man dieselbe durch Waschen von freier Schwefelsäure befreit und dann getrocknet hat, mit kohlensaurem Alkali zwecks Umsetzung des Bleisulfats in Bleikarbonat, digeriert und dann bei einer Temperatur von 350—500° erhitzt.

Hierdurch werden einerseits die beigemengten organischen Stoffe vollkommen oxydiert und andererseits Bleioxyde erhalten, welche entsprechend der verwendeten Rohmasse eine äusserst feine Verteilung aufweisen.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Charles Pollak in Frankfurt a. M., z. Z. in Pau, Frankreich. D. R. P. 112147.

Der Elektrolyt enthält organische Säuren der Fettbezw. aromatischen Reihe, in denen zwei oder mehrere Carboxylgruppen, oder auch neben einer oder mehreren Carboxylgruppen eine oder mehrere Oxy, Keto- oder Aldehydgruppen sich befinden.

Erregerflüssigkeit für galvanische Elemente. — Henry Blumenberg jr. in Wakefield, V. St. A. D. R. P. 112181.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus der Lösung eines Gemisches von Aluminiumsulfat, einem Chlorat und einem Bisulfat eines Alkali- oder Erdalkalimetalles.

ALLGEMEINES.

Gold in Australien. Die Goldproduktion in Australien ergab im letzten Jahr 4 458 805 Unzen gegen 3 542 064 Unzen im Jahre 1898. Die Totalproduktion des vergangenen Jahres verteilte sich wie folgt: West-Australien 1 643 876 Unzen; Queensland 947 227 Unzen; Victoria 862 411 Unzen; Neu-Süd-Wales 509 418 Unzen; Neu-Seeland 385 773 Unzen; Tasmania 80 100 Unzen; und Süd-Australien 30 000 Unzen. Die Vermehrung der Goldproduktion in West-Australien betrug im letzten Jahre 593 692 Unzen.

Ein neues Nickelerz wurde in den Kupferbergwerken im Distrikt Houghton (Mich.) entdeckt. Anfangs nahm man an, es handele sich bei dem neuen Stoffe, dem man nach seinem Fundorte den Namen »Mohawkite« gegeben hat, um ein Kupfersulfid, aber durch eine genaue Analyse wurde festgestellt, dass das Mohawkite ein neues Mineral, und zwar ein Arsenid von Kupfer, ähnlich dem Domeykit, sei. Bei dem stetig zunehmenden Verbrauch von Nickel ist dieser Fund von grosser Bedeutung, und Houghton dürfte durch denselben, wie die »Ill. Ztg. f. Blechind.« schreibt, für unternehmende Kapitalisten ein sehr interessanter Ort werden.

Als Putzmittel und besonders auch für galvanoplastische Zwecke empfiehlt die »Seifensiederzeitung« folgende Mischungen:

Rote Putzpomade lässt sich auf 4 Arten herstellen:

I. 5 Teile gelbes Vaselin oder Schweinefett werden geschmolzen und 1 Teil Englischrot darin verrührt.

II. Man erwärmt 4 Teile festes russisches oder amerikanisches Mineralöl und 1 Teil Schweinefett und verrührt darin 5 Teile feines Englischrot.

III. 2 Teile Vaselin- und 2 Teile Palmöl werden geschmolzen, dann 1 Teil Eisenoxyd, 1/4 Teil Tripel und 1/35 Teil Oxalsäure durchgerührt.

IV. 54 Teile Fettsäure, 36 Teile Bimssteinpulver, 10 Teile Englischrot.

Weisse Putzpomade lässt sich am besten durch Verarbeiten von weisser Schmierseife, Olein oder Vaselin mit ungefähr 50 % feinst geschlemmter Kreide herstellen.

Auch aus etwa 30 Teilen weisser Schmierseife, 5 Teilen weissem Tripel, 5 Teilen feinstem Bimssteinpulver und ungefähr 20 Teilen pulverisierter Kreide kann man solche Putspomade anfertigen.

Gewöhnlich werden, wie die »Seifensiederzeitung« seiner Zeit mitgeteilt hat, die Putzpomaden mit Mirbanöl parfümiert.

Putz- bezw. Silberputzseifen.

I. 24 Pfd. Cocosöl, 12 Pfd. 38grädige Lauge, 3 Pfd. Englischrot mit 3 Pfd. Wasser gemischt, 32 g Salmiakgeist werden der verbundenen Masse eingerührt.

II. 25 Pfd. Cocusöl, 12 Pfd. 38grädige Lauge, 10 Pfd. Tripel, 10 Pfd. feines Bimssteinpulver, 30 Pfd. pulverisierte Kreide. Die gut gemischten Pulver werden der Seifenmasse nach und nach unter Rühren zugesetzt.

III. In 50 Pfd. flüssiger Cocosseife werden 4 Pfd. Tripel, sowie 2 Pfd. pulverisierten Alaun, 2 Pfd. Weinsteinsäure und 2 Pfd. Bleiweiss eingerührt.

IV. Man mischt 25 Pfd. flüssige Cocusseife mit 4—5 Pfd. geglühtem oxalsaurem Eisenoxyd.

Putzwasser.

I. 100 Teile Schlemmkreide, 200 Teile Spiritus und 5—10 Teile Salmiakgeist werden zusammengeschüttelt.

II. 1 1/2 l Spiritus, 1 Pfd. Salmiakgeist, 1 1/2 Pfd. Olein, 100 gr. Putzpulver.

Bei der elektrolytischen Raffinierung des Kupfers fallen als Nebenprodukte Gold und Silber in gar nicht unbedeutenden Mengen ab, indem nach einem von dem englischen Chemiker Cowper-Coles kürzlich in London gehaltenen Vortrag bei der elektrolytischen Darstellung von 180 000 t Reinkupfer im Werte von 180 Mill. Mk. im letzten Jahre gleichzeitig für 50 Mill. Mk. Silber und 8 Mill. Mk. Gold nebenbei produziert worden ist. Diese grossen Zahlen zeigen, meint das »L. T.«, von welcher Bedeutung jetzt schon die Gewinnung von Kupfer mittels der Elektrizität geworden ist. Diese erst seit etwa 5 Jahren bestehende Industrie dürfte sich in Zukunft noch weit mehr ent-

wickeln, besonders da man bereits mit bestem Erfolg sich auf die direkte Herstellung von Halbfabrikaten, wie nahtlosen Kupferrohren von beliebigem Masse und in vorzüglicher Festigkeit geworfen hat.

Höhere Gefahr durch elektrische Ströme nach dem Genuss von Alkohol. Man nimmt allgemein an, dass der elektrische Strom erst bei 500 Volt Spannung tödlich wirkt. Wissenschaftliche Untersuchungen haben indessen festgestellt, dass nach reichlichem Genuss von Spirituosen die Widerstandskraft gegen Elektrizität bedeutend herabgesetzt ist. Dafür spricht z. B. jenes aus Magdeburg gemeldete Vorkommnis, bei welchem zwei etwas angetrunkene Arbeiter durch Berührung der elektrischen Leitungen getötet wurden, obgleich der Strom in dem einen Falle nur 230 Volt, in dem anderen sogar nur 130 Volt Spannung hatte. Es sind auch schon Fälle beobachtet worden, in denen Drehstrom bei 110 Volt Spannung schon tödlich gewirkt hat, und zwar wenn grössere Mengen (Ampère) durch den menschlichen Körper gehen, welcher durch blosse Füsse mit der Erde in leitender Verbindung steht. Man wird daher gut thun, Alkoholiker von der Bedienung elektrischer Anlagen streng auszuschliessen, wenn Wechselströme zur Anwendung kommen. Nach den zahlreich angestellten Tierversuchen hat sich ergeben, dass der Tod nicht, wie vielfach angenommen wird, durch Lungenlähmung, sondern durch Herzstillstand eintritt; die Atembewegungen dauern nämlich noch einige Minuten, wenn auch schwach, fort. Das wirksamste Rettungsmittel ist deshalb die Einführung der künstlichen Atmung. Denn wenn die Lunge in Thätigkeit erhalten wird, kann das Herz von dem elektrischen Schlage sich wieder erholen und von neuem schlagen. Die künstliche Atmung muss natürlich sofort eingeleitet und lange genug fortgesetzt werden.

Ein neuer internationaler Preis ist auf Grund des Vermächtnisses des verstorbenen Physikers Prof. Hughes von der Londoner Royal Society gegründet worden, wofür die Summe von 80000 Mk. zur Verfügung stand. Es soll darnach jährlich eine guldene Medaille mit dem Bildnis des verstorbenen Gelehrten geprägt und für eine selbständige Arbeit auf dem Gebiete der Elektrizität und des Magnetismus oder deren Anwendung verliehen werden. Solche Arbeiten können bereits vor dem Termin der Verleihung erschienen sein, aber nicht mehr als ein Jahr vorher. Die Bewerbung kann ohne Unterschied des Geschlechtes und der Nationalität erfolgen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Bermbach, Dr. W. Elektrizitätswerke, elektrische Beleuchtung und elektrische Kraftübertragung. Gemeinverständliche Darstellung. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 130 Abbildungen. Wiesbaden 1900. Verlag v. Lützenkirchen und Bröcking. Preis M. 3.60.

Wir haben bereits früher (Jahrg. VI, S. 42) auf die Vorzüge dieses Werkes hingewiesen und bringen das Erscheinen der neuen Auflage hiermit zur Kenntnis.

Pauls Führer durch die elektrotechnische Litteratur. Zweite ergänzte Auflage. Verlag von Johannes Paul, Leipzig.

Taucher, Konrad, technischer Leiter der kunstgewerblichen Werkstätte, Bronzewarenfabrik und Erzgiesserei von Paul Stotz (G. m. b. H.) in Stuttgart. **Handbuch der Galvanoplastik** oder der elektro-chemischen Metallüberziehung in allen ihren Anwendungsarten. Neu bearbeitet nach dem heutigen Stande der Technik. Sechste Auflage des Roseleur-Kasekowsky'schen Handbuches. 24 Bogen 8° mit 1 Porträt und 38 in den Text gedruckten Abbildungen. Frankfurt a. M. Verlag von Heinrich Keller. Preis broschiert M. 5.—, gebunden M. 6.—.

Das Werk, welches von einem Praktiker geschrieben und für den Praktiker bestimmt ist, enthält eine Fülle wertvoller Ratschläge, welche man in den von reinen Gelehrten verfassten Werken über den gleichen Gegenstand vergeblich suchen wird. Es ist nach den gegebenen Angaben möglich, sofort zu arbeiten, da alle Details, welche zu Fehlern Veranlassung geben könnten, ausführlich besprochen sind. Auch für den Einkauf und Bezug der Rohmaterialien sind eine Anzahl bedeutsamer Winke gegeben, ebenso über deren Eigenschaften. Schon der Umstand, dass das Werk, welches auch eine ausführliche Abhandlung über das Aluminium, dessen Eigenschaften und Anwendungsarten enthält, nunmehr in sechster Auflage vorliegt, ist der beste Beweis für seine Brauchbarkeit in der Praxis.

Hardin, Willet, L. Ph. D. Die Verflüssigung der Gase, geschichtlich entwickelt. Uebersetzt von Professor Dr. J. Traube an der Technischen Hochschule zu Berlin. Mit 42 Abbildungen. Stuttgart 1900. Verlag von Ferdinand Enke. Preis M. 6.—.

Die Verflüssigung der Gase ist eines der interessantesten Kapitel der modernen Chemie, und der Verfasser hat es meisterhaft verstanden, ein klares Bild aller Methoden zur Verflüssigung der Gase in historischer Entwickelung zu geben. Da in Deutschland ein ähnliches Werk noch nicht erschienen ist, so ist das Erscheinen dieser musterhaften Uebersetzung aufs Freudigste zu begrüssen, umsomehr, da dieses Werk gleichzeitig ein Kompendium der über die Verflüssigung der Gase erschienenen Litteratur darstellt.

Thomson, J. J. D. Sc. F. R. S Prof. Die Entladung der Elektrizität durch Gase. Aus dem Englischen übersetzt von Dr. Paul Ewers. Ergänzt und mit einem Vorwort versehen von Dr. Hermann Ebert, Prof. an der technischen Hochschule zu München. Leipzig 1900. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 4.50.

Die Erscheinungen der Gasentladungen gewinnen für immer weitere Kreise Interesse und eine grosse Anzahl von Forschungen auf diesem Gebiete sind aufs Engste mit dem Namen J. J. Thomson verknüpft. Besonders über die Art und Weise der Elektrisierung von Gasen hat er in vorliegendem Werke reiches Material niedergelegt; die von berufenster Seite vorgenommene Uebersetzung schliesst sich dem Originale aufs engste an und erweitert dasselbe insofern, als die seit 1898 noch gewonnenen weiteren Erkenntnisse in Citaten nachgetragen wurden.

Förster, Fritz, Oberingenieur. **Die elektrotechnische Praxis.** Praktisches Hand und Informationsbuch für Ingenieure, Elektrotechniker, Montageleiter, Monteure, Betriebsleiter und Maschinisten elektrischer

Anlagen, sowie für Fabrikanten und Industrielle in 3 Bänden. I. Band: Dynamo-elektrische Maschinen und Akkumulatoren. Berlin, Louis Marcus, Verlagsbuchhandlung. 1900. Preis 4,50 M.

Vorliegendes Werk ist auf drei Bände berechnet. Der nunmehr vorliegende erste Band enthält die Dynamo-elektrischen Maschinen und die Akkumulatoren. Das Werk, welches auch für diejenigen bestimmt ist, welche sich erst in das Gebiet der Elektrotechnik einarbeiten wollen, zeichnet sich durch eine klare Behandlung des Stoffes aus, die bei aller Ausführlichkeit doch kurz und prägnant ist. Der Stoff ist trotz alledem erschöpfend behandelt, und stellt das Werk ein in sich geschlossenes Ganzes dar. Wir empfehlen dasselbe insbesondere zum Studium.

Nernst, Prof. Dr. W. Theoretische Chemie vom Standpunkt der Avogadro'schen Regel und der Thermodynamik. Dritte Auflage. Mit 36 in den Text gedruckten Abbildungen. Stuttgart 1900. Verlag von Ferdinand Enke. M. 16.—.

Wir haben bereits bei Erscheinen der zweiten Auflage dieses Werkes die grossen Vorzüge derselben gewürdigt (s. diese Zeitschrift V. 256). Der Umstand, dass innerhalb eines so kurzen Zeitraums die Herausgabe einer neuen Auflage nötig wurde, ist der beste Beweis für den Wert dieses Buches. Da gegenüber der vorigen Auflage wenig geändert oder eingefügt wurde, so möge es genügen, wenn wir unsere Leser auf das Erscheinen derselben aufmerksam machen.

Arendt, Prof. Dr. Rudolf. Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente. Für Lehrer und Studierende, sowie zum Selbstunterrichte. Dritte, vermehrte Auflage. Mit 878 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einer Tafel. Hamburg und Leipzig 1900. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 20.—.

Der Herr Verfasser hat in vorliegendem Werke die Erfahrungen jahrzehntelangen Wirkens auf dem Gebiete der Technik der Experimentalchemie niedergelegt. Schon aus diesem Umstande geht hervor, dass der Inhalt ein in jeder Hinsicht den Bedürfnissen entsprechender sein muss. Und in der That finden wir in diesem Buche über jede etwa an den Experimentierenden herantretende Frage den genauesten Aufschluss. Es wird zunächst die Einrichtung des Hörsaals behandelt; hieran schliesst sich eine ausführliche Beschreibung des Experimentiertisches und seiner einzelnen Teile, ferner wird der Abzug, die Gasometer, das Quecksilber, die galvanischen Elemente, die Akkumulatoren, die Gebläse und Aspiratoren, die Lampen, Glasröhren, Stöpsel, Filtriervorrichtungen, Kautschukröhren, Gasentwickelungsapparate, Rühr- und Schüttelwerke behandelt. Ein besonderer Abschnitt ist der Reinigung der Apparate gewidmet, und an diesen schliessen sich weitere Abschnitte über verschiedene Gerätschaften, Glasapparate, geaichte und graduierte Gefässe, Röhrenträger und -Halter und dergl., Abdampfen und Trocknen, Destillieren, Klebemittel und Kitte. Man sieht, es ist nicht ein Gerät im Gebrauche des Chemikers, das nicht seine ausführliche Würdigung fände. An diesen allgemeinen Teil schliesst sich als zweiter Teil des Werkes ein besonderer Teil an, in dem alle überhaupt denkbaren Versuche beschrieben sind, und bei dem auch die neuesten Forschungen Berücksichtigung gefunden haben. Das Werk ist in selten reichhaltiger Weise illustriert, vorzüglich ausgestattet, und im Vergleich zu der Fülle des in diesem stattlichen Bande Gebotenen ist der Preis ein sicherlich sehr mässiger zu nennen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12g. Y. 159. Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. — Reginald John Yarnold, 44 Sternhold Avenue, Streatham Hill, Surrey; Vertr: Ottomar R. Schulz, Berlin, Leipzigerstr. 131.

Kl. 12l. D. 10587. Verfahren zur Darstellung von Alkali-Amid. — Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt, vorm. Rossler, Frankfurt a. M.

Kl. 12n. G. 14122. Selbstthätig und kontinuierlich wirkender Apparat zur Wiedergewinnung der Edelmetalle aus photographischen Rückständen. — Dr. A. Goldsobel, K. Jablczynski u. W. Mutermilch, Warschau, Jerusalemska - Allée 80; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlstr. 40.

Kl. 12q. B. 26671. Verfahren zur Reduktion von Nitro- und Azokörpern unter Verwendung von Zinn. C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12n. D. 10215. Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrischem Wege. — Friedrich Darmstädter, Darmstadt, Sandbergstr. 14.

Kl. 21a. S. 13221. Fritteröhre für elektrische Wellen. — Siemens & Halske, Aktien-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21g. E. 6860. Erdelement als Blitzableiterprüfer. — Gustav Englisch, Madretsch, Schweiz; Vertr.: F. Aut. Habhuch, Strassburg i. E.

Kl. 21f. H. 23838. Sockelbefestigung für Glühlampen. — L. J. P. Hollup u. H. Mignal, Paris; Vertr.: Dr. W. Häberlein u. Lothar Werner, Berlin, Karlstr. 7.

Kl. 21d. F. 12912. Dynamomaschinen-Anker mit Abstandsrippen zwischen den Blechbündeln. — John A. Foshag, Schenectady, New-York, V. St. A.; Vertr.: M. Schmetz, Aachen.

Kl. 21a. B. 25034. Verfahren zum gleichzeitigen Uebertragen mehrerer Nachrichten über dieselbe Leitung. — A. Bull, Köln-Ehrenfeld.

Kl. 21a. C. 8524. Selbstthätiger Sendar für Morse- oder Typendrucktelegraphen. — Dr. L. Cerebotani u. C. Moradelli, München.

Kl. 21c. K. 18434. Flüssigkeitsrheostat mit Druckluftbetrieb. — Koloman von Kandó, Budapest; Vertr.: M. J. Hahlo, Berlin, Luisenst. 39.

Kl. 21e. E. 6702. Wattstundenzähler für doppelten Tarif. Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 21f. L. 13842. Regelungsvorrichtung für Bogenlampen mit schraubenförmig gewundenen Kohlen. — M. Laufer u. L. Frischmann, Lodz; Vertr.: C. Gronert, Berlin, Luisenstrasse 42.

Elektrochemische Zeitschrift.

Organ für das Gesamtgebiet

der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- und Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Redakteur: **Dr. A. Neuburger.**

VIII. Jahrgang.

1901/1902.

Berlin W. 35.

M. Krayn, Verlagsbuchhandlung.



Sachregister*).

*) Artikel mit mehreren Schlagwörtern in der Ueberschrift sind unter jedem derselben aufgeführt.



Autorenregister.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 1. 1. April 1901.

DIE KOMMERZIELLE ELEKTROLYSE DES WASSERS.

Von *W. Dürer.*

Die Elektrolyse des Wassers, welche im Laboratorium sehr einfach scheint, bietet jedoch gewisse Schwierigkeiten, wenn sie für die Industrie angewandt wird. Zunächst muss man die Mischung des Sauer- und Wasserstoffs, welche sich an den beiden Elektroden entwickeln, vermeiden. Die Einführung eines Diaphragmas vermehrt so den Zellenwiderstand, dass die Wirksamkeit des Apparats sehr reduziert wird. Nimmt man die nötige Spannung für die Wasserzersetzung zu 1,49 Volt an, so folgt daraus, dass, wenn wegen des Diaphragmas 5 Volt verlangt werden, die Kraftwirkung (selbst mit theoretischer Stromkraft) um 29 % herabsinkt. Ein weit sparsameres Verfahren beruht auf der Benutzung metallischer Septen. Diese trennen die beiden Gase vorzüglich und wirken wie Zwischenelektroden. Der Spannungsabfall von der Anode zu einer Seite des Septums ist zur Wasserzersetzung nicht ausreichend, und der von der andern Seite desselben zur Kathode ist ebenso ungenügend. Deshalb findet auf beiden Oberflächen des metallischen Septums keine Befreiung der Produkte der Elektrolyse statt, sondern sie ist nur auf die Elektroden beschränkt. Es ist klar, dass, wenn durch einen Unfall die Spannung steigt, eine Gefahr für das als Elektrode wirkende Septum vorhanden ist und die Produkte der Elektrolyse vermischt werden. Man fand, dass in der Praxis Eisenelektroden in einem schwach alkalischen Bad am geeignetsten sind; Aetznatron ist dem Aetzkali wegen seiner Billigkeit vorzuziehen; es wird als eine 14 prozentige Lösung benutzt. Eine Schwierigkeit beim Betrieb kann durch den Niederschlag einer Schicht Alkalikarbonats auf den Elektroden verursacht werden, welches der Absorption von CO_2 durch den Elektrolyt aus der Luft zuzuschreiben ist. Dies wird durch Bedecken der wasserhaltigen Flüssigkeit mit einer Mineralölschicht vermieden. Hierbei ist es interessant, zu bemerken, dass dieselbe Schutzwirkung durch eine Schicht von Wasserdampf gewährt wird, welche bei hoher Temperatur des Elektrolyts eintritt. Wenn die Temperatur jedoch bis 10° C. herabsinkt, findet eine Absorption von CO_2 schnell statt.

Eine der Hauptverwendungen der Elektrolyse des Wassers ist die Herstellung des Wasserstoffs für Luftballons. Für militärische Zwecke ist es wesentlich, dass das Gas annähernd rein ist, um die Ballongrösse zu reduzieren, welche nötig ist, um ein gegebenes

Gewicht zu heben und um die Anzahl der nötigen Gascylinder zum Aufblähen des Ballons zu vermindern. Der durch die Wirkung der Schwefelsäure auf Eisen erhaltene Wasserstoff wiegt fast zweimal mehr wie reiner Wasserstoff, bezw. 160 g per cbm, statt 89 g; elektrolytischer Wasserstoff kann in gewohnlichem Betrieb mit 107 g per cbm erlangt werden. Um Wasser in grosser Menge zu elektrolysieren und Strom aus einer entfernten Wasserkraft zu entnehmen, ist es meist nötig, einen Wechselstrom in Gleichstrom umzuwandeln. Motor-Transformatoren sind für eine elektrolytische Gleichstromanlage vorzuziehen, weil letztere einen Strom liefert, dessen Hauptspannung von einer Niederspannung und einer Spannung über die, welche gefahrlich ist, abhängt. Die niedrige genügt für die Elektrolyse nicht; die hohe zerstört die richtige Funktion des zwischengeschalteten Leitungsdiaphragmas und liefert gemischte Gase.

Es giebt zahlreiche kleine Apparate, welche den Betrieb der Anlage glatt und sicher gestalten. So wird das spezifische Gewicht des Gases durch ein von Bassani erfundenes Instrument gemessen, welches aus einem Gasometer besteht, der das Gas bei einem bestimmten Druck durch eine Normalöffnung liefert. Der Ausströmungskonsum ist proportional der Quadratwurzel der Dichte und gestaltet dadurch eine Messung der Gaseigenschaft. Der Apparat wird durch eine elektrische Vorrichtung, welche die Zeit des Gasausflusses registriert, automatisch gemacht. Die Reinheit des Wasserstoffs wird auch durch Passieren über erhitzten Platinschwamm reguliert, welcher eine Explosion verursacht, wenn eine bestimmte Sauerstoffmenge zugegen ist. Wenn besonders reine Gase verlangt werden, können die rohen Produkte von dem Voltameter durch Hindurchgehen durch eine rotglühende Röhre und Kondensation des Wassers aus dem Ueberschuss O oder H (wie es der Fall sein kann) gereinigt werden.

In Rom existiert eine Fabrik für die Wasserelektrolyse, welche 0,086 cbm Wasserstoff pro PS-Stunde herstellen kann; eine Fabrik in Brüssel liefert 0,12 cbm bei derselben Kraftleistung. In Rom, wo das Kilowattjahr 96,60 Fr. kostet, ist der Preis für 1 cbm Wasserstoff und $^1/_2$ cbm Sauerstoff 20 C., wobei Zinsen und Entwertung der Anlage gering sind. Die Anlagekosten einer Installation von 100 PS, welche ihren Strom aus einer Centrale enthält, sind 110000 Fr.

Die mögliche Verwendung der Produkte der Wasserelektrolyse ist zahlreich. Besonders ist sie für Knallgasgebläse, welche jetzt verschiedentliche industrielle Anwendung finden, gut geeignet. Das autogene Löten der Elektroden von Akkumulatoren und besonders des Bleies, sowie das autogene Löten des Aluminiums, welches durch Verwendung einer grossen Wasserstoffmenge in der Gebläseflamme ausgeführt werden kann, sind als Beispiele anzuführen. Es ist konstatiert worden, dass Aluminiumflächen so leicht wie gewöhnliche verzinnte Massen zusammengefugt werden können. Wasserröhrenkessel können ebenfalls durch Knallgasgebläse ausgebessert werden, und Trolleydrähte sind gleichfalls durch diese Form der Lokalheizung zu behandeln. Für Militärballons ist elektrolytischer Wasserstoff dringend notwendig, und der chemische Prozess der Gaserzeugung ist für diesen Zweck fast als veraltet anzusehen. Der einzige Fehler dieses reinen Wasserstoffs ist seine Geruchslosigkeit, und deshalb zeigt er keine Leckage an; die Hinzugabe von Mercaptan beseitigt jedoch diesen Uebelstand. Die Kosten der Oxyhydrogen-Beleuchtung sind gering und mit andern Systemen, welche Pressgas benutzen, gut zu vergleichen. Das richtige Hydrooxygen-Licht kann überall benutzt werden, aber die Verwendung eines zu erhitzenden, feuerfesten Materials ist eine Schwierigkeit; Wasserstoff kann unter einem Welsbach-Mantel verbrannt werden; Sauerstoff kann mit Benzin vergast und in einem gewöhnlichen kleinen Strahlbrenner verbrannt werden.

Die Benutzung des elektrolytischen Sauer- und Wasserstoffs für erhitze Glasöfen verspricht Erfolg; denn um diese hohen Wärmequellen, welche gewöhnlich zu kostspielig sind, beginnen sich mehrere gewöhnliche Heizsysteme erfolgreich zu bewerben. Es wird sogar behauptet, dass Calciumcarbid durch Benutzung von Knallgasgebläsen ökonomisch hergestellt werden kann, aber hierzu sind sicherlich noch viele Versuche nötig.

ÜBER DAS PRINZIP DER NATÜRLICHEN ELEKTRISIERUNG.

Von *Max Frank*. (Schluss.)

Ueber die Unterschiede zwischen der osmotischen und der thermoelektrischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung. (Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse.)

Da einerseits manche Punkte, auf welche die Konsequenzen des Prinzipes einer negativen Ladung aller Körper führen, klarer hervortreten, anderseits aus den folgenden Betrachtungen auch die Notwendigkeit hervorgeht, zu unterscheiden zwischen Potentialen, die nur während der Ruhe bestehen, und solchen, die nur mit der Bewegung von Elektrizität oder ponderabler Materie auftreten, so sei, ausser dem früher schon Angeführten, noch folgender Vergleich durchgeführt zwischen unserem Prinzip und dem von Nernst gegebenen zur Lösung desselben Problems.

Die Erscheinungen der Elektrizitätserregung durch molekulare Prozesse sind durch Nernst in ein System gebracht worden, in welchem die wichtigste und leitende Idee die ist, welche sich in den Begriff elektrolytische Lösungstension oder »Ionisierungsdruck« verdichtet, d. h. fortgesetzte Elektrizitätserregung durch zwei Metalle und einen Elektrolyten ist verbunden mit fortgesetzter Abgabe des einen Stoffes in Form von Ionen in einen anderen hinein. In der Ruhe besteht zwischen jenen zwei Metallen und dem Elektrolyt je eine Potentialdifferenz, die auszudrücken ist durch $K \lg \frac{P_1}{p}$ bezw. $K \lg \frac{P_2}{p}$, falls p der osmotische Druck des gelösten Metalles, P der dem entsprechenden Metall im homogenen Zustand zukommende Druck, der Ionisierungsdruck. Ausserdem ist $K = RT$, worin R die Gaskonstante der Boyleschen Formel, T die absolute Temperatur.

Die Anhänger dieses Systems glaubten dann, dass sich auch die Reibungselektrizität ihren Anschauungen unterordnen lasse. (Riecke, Lehrbuch der Physik II S. 347). Seitdem aber meine Abhandlung das thermoelektrostatische Potential erschienen ist, haben sie diesen Standpunkt verlassen (Coehn, Ueber ein allgemeines Gesetz der Elektrizitätserregung).

Im ptolemaischen Weltsystem war die leitende Idee, die Erde ruhe. Die Aufgabe der Wissenschaft war es dann, die wahrgenommenen Bewegungen der Sterne mit diesem Gedanken in Uebereinstimmung zu bringen. So bei Nernst alles mit der Formel $K \lg \frac{P}{p}$.

Wir dagegen fassen als fundamentale Erscheinung den Voltaschen Fundamentalversuch auf, und die leitende Idee ist, dass dieser als rein thermoelektrisches Phänomen zu deuten ist, und wir sagen, zwischen zwei Metallen sei in der Ruhe nicht die geringste Potentialdifferenz vorhanden, sondern nur eine Verschiedenheit der Ladung, d. h. der elektrischen Intensitäten bei gleichem Potential.

Im Nernst'schen System ist die Energie chemische, die sich in elektrische umsetzt, und zwar bleibt der Uebergang der beiden Energieformen in einander unbegreiflich, in unserem System setzt sich thermische Energie um, indem diese sich zuerst Aetherdruck erzeugt, der die Arbeit leistet. Nernst's System sucht die Erscheinungen »elektrochemisch« zu beherrschen, unseres sie »thermoelektrisch«.

Der Nernstsche Druck treibt Ionen aus dem Metall heraus, der unsrige treibt den Aether von einem Metall zum andern.

Nach Nernst müssen die Atome aus einem Körper heraus, nach unserem Prinzip müssen sie darin bleiben, damit sie elektrizitätserregend wirken.

Nach Nernst wäre dessen spezifischer Druck P, der einem Körper als Glied eines Körperpaares (Metall, Elektrolyt) zukommt, ein Druck ausgeübt von ponderabler Masse. Unser Druck ist notwendig Aetherdruck, und nur als solcher bewirkt er elektrische Erscheinungen (er ist direkt einem elektrischen Potential äquivalent). Ein Druck ponderabler Masse thäte dies nicht.

Jedoch schreiben wir einem Körper nicht einen spezifischen Druck zu, sondern ein bestimmtes Potential, und die Frage, wie dieses Potential, das wir den Körpern zuschreiben, mechanisch zu deuten sei, ja, ob dergleichen überhaupt möglich, ob es ein mechanisches Aequivalent besitze, also ob ihm eine der mechanischen Grössen Arbeit, Geschwindigkeit, Druck etc. äquivalent sei, rangiert erst in allerletzter Reihe der hier zu beantwortenden Fragen. Es wäre sogar ziemlich nebensächlich, ob eine derartige Relation überhaupt existiert; ja, mir wäre es sogar lieber, wenn Potential nicht einem

Druck, sondern einer anderen Grösse, z. B. der mittleren Oscillationsgeschwindigkeit der Moleküle proportional wäre; auch diese mechanische Grösse ist unabhängig von Form und Grösse eines Körpers von bestimmter Temperatur (und für denselben Körper wäre das Quadrat jener Grösse proportional der absoluten Temperatur), aber die genaue Verfolgung der Sache durch die Logik lehrt, dass dies nicht sein kann, leider, denn dann brauchte ich mich nicht nur über diesen Punkt, sondern wahrscheinlich garnicht herumzustreiten.

Der Sinn der Elektrisierung wird bei Nernst nicht von der Grösse jenes Druckes bestimmt, also nicht eindeutig durch seine Formel $K \lg \frac{P}{p}$, sondern einerseits von der chemischen Natur des Stoffes, in welchem der Druck vorhanden ist und von der chemischen Natur des Stoffes, welcher den ersten begrenzt. Der Sinn der Elektrisierung wird nämlich bestimmt von dem Ladungssinn postulierter monopolarer Ionen, welche das Metalt in den Elektrolyten treiben soll.

Der unsrige Druck bestimmt dagegen stets eindeutig den Sinn der Elektrisierung, insofern als ein Körper negativ elektrisch erscheint gegen seine Umgebung, wenn diese einen kleineren Aetherdruck als er erzeugt. Hier liegen die unversöhnlichen Diskrepanzen unserer Prinzipien, was die qualitative Seite anbelangt und denjenigen Teil der quantitativen, welche sich auf den Sinn der Elektrisierung bezieht.

Die Nernst'sche Theorie der galvanischen Stromerzeugung soll mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik in Uebereinstimmung sein, die unsrige ist dies auf keinen Fall. Es ist also ganz gleich, ob monopolare Jonen den Streitpunkt bilden, oder die Druckgrösse, oder die logarithmische Formel, oder der Sinn der Elektrisierung, hier sagt unsere Theorie, ohne auf jede Spezialität einzugehen, etwas ganz anderes aus. Dies muss man aber auch ohne Theorie schliessen. Denn die absorbierte Peltier'sche Wärme, welche bei Anstellung des Volta'schen Fundamentalversuches verschwindet, bildet ein vollständiges Aequivalent zu der entstehenden Energie des Voltastromes. Würde sich also ausserdem eine noch so geringe chemische Energie in elektrische umsetzen oder überhaupt frei werden, so könnte diese nicht mehr im Voltastrom als elektrische Energie auftreten, sondern müsste notwendig auf andere Weise zu verschwinden suchen.

Was die absolute Grösse der Potentialdifferenz anbelangt, so wäre unter der Voraussetzung, dass bei Aenderung des osmotischen Druckes die Kapazität des Systems konstant bliebe, also vor allem keine Aenderung der paralysierenden Schicht einträte, die Aenderung der Potentialdifferenz nach unserem Prinzip, proportional der Aenderung des Druckes zu setzen.

Nernst jedoch behauptet in seinem Referat über Berührungselektrizität (S. VII), seine Formel habe sich, bei daraufhin gerichteten Prüfungen bewährt. Wären wirklich direkte Messungen gemacht worden, so wäre selbst bei annähernder Uebereinstimmung zwischen den Beobachtungen und der logarithmischen Formel noch folgendes zu überlegen: Sei E das mechanische Kraftäquivalent für 1 Volt. Der Druck im Metall P_1, im reinen Lösungsmittel das Elektrolyten P_2, und wird die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt mit P bezeichnet, so ist also nach unserer Theorie: $P = P_1 - P_2$; es sei nun in einem speziellen Fall

$$\text{I)}\quad P = P_1 - P_2 = E,$$

ausserdem möge durch Lösung des Stoffes, aus welchem die Elektrode besteht, der Druck p zu P_2 hinzukommen, so wird also bei unveranderlicher Kapazität des Systems:

$$\text{II)}\quad P = P_1 - (P_2 + p) = (P_1 - P_2 - p) = (E - p)\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \frac{E - p}{E}\ \text{Volt}.$$

Nun seien E und p nicht stark von einander verschieden. Dann kann man, da $\lg(1 + x)$ für Werte von x, die gegen 1 sehr klein sind, $= x$ gesetzt werden kann, da man sich dann in der Reihenentwicklung des Ausdruckes auf das erste Glied beschränken darf, gewisse Umformungen vornehmen. Es wird dann $\frac{E - p}{E}$ nicht sehr verschieden sein von $\frac{E - p}{p}$ und dieses selbst klein gegen 1. Dann kann man es aber nach obiger Bemerkung angenähert setzen $= \lg\left(1 + \frac{E - p}{p}\right) = \lg\frac{E}{p}$; also besteht folgende Relation:

$$P = (E - p)\,\frac{\text{Dyn}}{\text{cm}^2} = \frac{E - p}{E}\ \text{Volt} = \lg\frac{E}{p}\ \text{Volt}$$

Sei nun $P \gtrless (E - p)$ also

$$P = + a + (E - p)\ \text{Dyn}$$

$$= \frac{+ a + E - p}{E}\ \text{Volt}$$

und setzen wir

$$\frac{a}{E} = \pm \lg x, \text{ so folgt:}$$

$$P = \lg \frac{E}{p} \pm \lg x.$$

Dies giebt je nach Wahl des Vorzeichens:

$$\alpha)\ P = \lg \frac{Ex}{p};\ \beta)\ P = \lg \left(\frac{E}{x}\right) \frac{1}{p}$$

(Ex) bezw. $\left(\frac{E}{x}\right)$ wäre dann das, was Nernst als Lösungstension interpretiert hat.

Die allgemeine Form für die angenäherte Beziehung, welche für die Potentialdifferenz gilt, ist also:

$$\text{III)}\ \varepsilon = (P - p)\ \text{Dyn} = \frac{P - p}{\varepsilon}\ \text{Volt} = \lg \frac{P^1}{p}\ \text{Volt.}$$

Da $\lg \frac{P^1}{p}$ Volt nur angenähert den Wert P—p Dyn wiedergiebt, so entsteht die Frage, wo liegen die Giltigkeitsgrenzen. Nähert sich p einem so kleinen Wert, so liefert die logarithmische Formel $\varepsilon = \infty$, während doch wirklich ein endlicher Grenzwert sich herausstellen muss. Dagegen könnte sich die logarithmische Formel bei kleinen Potentialdifferenzen, wo also P—p klein ist, ganz gut bewähren. Man sieht auch aus $\varepsilon = P - p$, dass sich bei Vergrösserung von p das Vorzeichen von ε umkehren kann. Nach Nernst sollte jedoch die Umkehrung dadurch bewirkt werden, dass nun der Elektrolyt Ionen, und zwar gerade + Ionen, in das Metall zu treiben beginnt, was offenbar eine geheimnisvolle Wechselbeziehung zwischen Metall und Elektrolyt wäre. Jedoch gilt für starke Vergrösserung von p die Formel P—p nicht mehr, aber nicht aus mathematischen, sondern physikalischen Gründen, weil eben der osmotische Druck (eingeprägtes Potential) nicht proportional der Konzentration wächst, sondern stärker; auch hängt p von den Dimensionen der Moleküle ab, nicht von der Konzentration allein. — Weiterhin ist nach unserem Prinzip für die Erzeugung des Stromes in dem Mechanismus der fortgesetzten Stromerzeugung die weitaus wichtigste Voraussetzung, dass eine Ventilwirkung stattfindet. Auch Maxwell war sich vollständig klar, dass zur Erzeugung eines einseitig gerichteten Stromes etwas derartiges nötig sei, aber bei den anderen Theoretikern über Stromerzeugung findet sich von ihr und ihrer Bedeutung nicht die Spur einer Ahnung. Der elektrische Uebergang zwischen Metall und Elektrolyt findet also nur discontinuierlich statt. Nach Nernst continuierlich.

Nach unserer Theorie tritt zuerst ein Strom, dann ein chemischer Prozess (Elektrolyse) im galvanischen Elemente auf, genau wie nach der älteren Kontakttheorie. Während aber die letztere weder die Ursache des primären Stromes, noch die Energie angeben konnte, welche infolgedessen irgendwo verschwinden muss, kann es die thermoelektrische Theorie der Kontaktelektrizität. Nach der chemischen Theorie, wozu auch die Nernst'sche gehört, tritt zuerst chemische Veränderung, dann ein Strom ein.

Die chemische Theorie der Stromerzeugung kann sich von der Wärme sich erwärmender Elemente schlecht Rechenschaft geben, indem sie nicht angeben kann, warum der freiwerdende Bruchteil der Energie sich nicht in elektrische umsetzen kann und warum er, der doch schon chemische Energie gewesen sein soll, gerade in kalorische sich verwandelt. Warum spielt bei dieser Energieverwandlung gerade die absolute Temperatur eine Rolle? Nach unserer Theorie ist dies sehr einfach. Weil man es nämlich nur mit kalorischen Vorgängen zu thun hat, und wo die absolute Temperatur eine Rolle spielt, spielt die lebendige Kraft der bewegten Moleküle eine Rolle. Dies ist eine Erkenntnis, welche schon aus der allgemeinen Ansicht fliesst, dass Wärme eine Bewegung ist. Warum sollte die absolute Temperatur gerade bei der chemischen Energie eine Rolle spielen, nicht bei der optischen, elektrischen, mechanischen, akustischen? Warum soll gerade chemische Energie beim Volta'schen Fundamentalversuch verschwinden müssen und nicht mit demselben Recht mechanische, optische etc.?

Nach Nernst ist nur elektrolytische Lösung massgebend; es könnte also die Lösung, solange sie nicht elektrizitätserregend wirkt, das »Molekularphänomen«, unter Wärmeabsorption vor sich gehen, und das schadete auch dem »Ionenphänomen«, dem Lösungsvorgang unter Elektrizitätsentwicklung weiter nichts, hatte für die Nernst'sche Theorie weiter keine Bedeutung. Da aber ein solcher Fall dem Prinzip der Erhaltung der Energie widerspräche, so muss sie weiter schliessen, dass sich nur solche Elektroden elektrolytisch lösen, bei denen der ohne Elektrizitätserregung sich abspielende parallele Vorgang gleichzeitig mit Wärmeentwick-

lung stattfindet, um die Energie zu erhalten, die im andern Falle den Strom giebt.

Nach Nernst stammen die Ladungen beim Fundamentalversuch von Ionen her. Nach uns spielen Ionen dabei überhaupt keine Rolle, sondern die Ladungen sind Drucke bezw. Spannungen im Aether.

Nach Nernst müssen dann überhaupt alle elektrischen Ladungen Ionenladungen sein, und wo man winzige Elektrizitatsmengen auf grossen Flächen verteilt findet, müssten die Ionen ihre Dimensionen ins Ungeheure vergrössert haben.

Man sieht, dass für alle die angeführten Erscheinungen einerseits die Nernst'sche Theorie keine Rechenschaft ablegen kann, und sich anderseits Schwierigkeiten auftürmen, von denen nicht abzusehen ist, wie sie zu lösen sind. Sie leitet also nicht einmal zu neuen, experimentell angreifbaren Fragen, sondern müsste dies alles der Wissenschaft der Zukunft überlassen.

Mit dem Ionisierungsdruck ist also das Problem nicht gelöst. Ich wähle den Ausdruck Ionisierungsdruck um so lieber, als man auch von einer ionisierenden Kraft des Lichtes spricht, welcher Ausdruck nichts weniger zur Erhellung noch dunkler Vorgänge beiträgt, als obiger, und gerade wie dieser eher geeignet ist, das Denken einzuschläfern als anzuregen. Denn er ist eine ebenso dunkle Qualität, wie es sind horror vacui, fernewirkende Anziehungskraft, Phlogiston, Lichtteilchen, elektrisches Teilchen, Elektron etc. Solche dunkle Qualitäten sind für die Naturwissenschaft dasselbe, was Sagen und Mythen für die historischen Wissenschaften sind.

Wie schwierig überhaupt das Problem ist, das durch den Volta'schen Fundamentalversuch gegeben ist, geht deutlich hervor aus den Erörterungen von Lord Kelvin über Kontaktelektrizität (Wiedemann, Annalen, Beiblätter 1899, No. 6). Wäre das Problem durch Nernst gelöst, so würde sich ein so einsichtsvoller Mensch wie Lord Kelvin sicherlich nicht in solch problematischen Gedanken ergehen. Der fundamentale Gedanke, dass zwischen zwei in Berührung stehenden Metallen weder an der Kontaktstelle noch an der Grenze Metall, Luft irgend ein Potentialsprung besteht, worauf ich das grösste Gewicht lege, existiert für Lord Kelvin gar nicht.

Was der Luftwiderstand gegen die Erkenntnis der Gesetze des freien Falles gethan, das haben die Oberflachenschichten gegen die Erkenntnis der Gesetze des Fundamentalversuches gethan. Dort wie hier konnten die Gesetze nicht studiert werden an den gegebenen Erscheinungen, denn sie waren zu verwickelt. Erst mussten Abstraktionen, wie der Trägheitsbegriff dort, eingeprägtes Potential hier, gebildet und mittels dieser aus dem Gewirre der Erscheinungen die wissenschaftlich bedeutsamsten herausgelöst werden.

Dagegen ist es das Verdienst von Nernst, dass es ihm nicht entgangen ist, dass man durch Hinzufügung eines Gliedes, an das von ihm entdeckte, die Diffusion regelnde Potential zu dem von Helmholtz hergeleiteten Ausdruck der Potentialdifferenz für Flüssigkeitsketten kommt (alles auf verdünnte Lösungen bezogen). Ob dieses Glied durch Probieren gefunden oder durch physikalisch angehauchte Ueberlegungen, ist hier zwar nicht Nebensache, sondern vielmehr sehr wichtig, aber soviel ist gewiss, dass einen strengen Denker die Nernst'sche Zugabe an physikalischen Ueberlegungen zu jenem Glied kaum befriedigen dürfte, und dass von unserem Standpunkt aus, und nach unserer Ansicht der Sachlage sich die Nernst'sche Formel auch nur haltbar erweist, solange die Helmholtz'sche Formel nicht zusammenfallt. Diese gründet sich nun auf das Carnot-Clausius'sche Prinzip. Dieses ist nun nicht allgemein giltig, und ob es für den vorliegenden Fall giltig ist, war zu der Zeit, als Helmholtz jene Formel herleitete, noch zweifelhaft, und dessen war sich Helmholtz bewusst. Denn er hat in der That jene Formel nicht deswegen aufgestellt, um etwa vielleicht das berühmte »Volta'sche Problem« in einem speziellen Falle zu lösen, sondern »um seine thermodynamischen Theoreme zu prüfen«.

Ich lege Gewicht auf diese Thatsachen, denn daraus geht hervor, dass die bewegende Idee, welche zur Aufstellung der Nernstschen Formel führte, von Helmholtz herstammt, und die Helmholtz'schen Entwicklungen bilden wohl auch das Rückgrat für den Glauben, dass jene Formel auch für den statischen Zustand gelte.

Dies ist nun nicht der Fall. Nernst hat sich also in Bezug auf die Bedeutung des genannten Gliedes geirrt. Die Formel $RT \lg \frac{P}{p}$ führte denn auch, auf Fälle angewandt, die nicht mehr in ihrem Giltigkeitsbereich liegen, ebenso wie das Poyntingsche Theorem, das Carnot-Clausius'sche Prinzip zu unrichtigen Folgerungen. Nicht mehr in ihrem Giltigkeitsbereich liegt eben der statische Zustand, der Fall, wo eine

Potentialdifferenz ohne Bewegung von Ionen rein statisch, aufrecht erhalten sich vorfindet. Sie weckte offenbar zuerst das Bedürfnis nach anschaulicher Klarlegung der physikalischen Verhältnisse, die ihr zugrunde liegen sollten, und da man bis auf meine Abhandlung: »Das thermoelektrische Potential«, einen Potentialwert wie eine Energiegrösse betrachtete, dem eine lokalisierte Energie entspräche, so glaubte man von einem »Sitz« der elektromotorischen Kräfte sprechen zu können. Da ausserdem die Herstellung jener Differenz, welche an der Grenze Metall, Elektrolyt ihren »Sitz« haben sollte, mit einer Ortsveränderung der Materie stets verknüpft sein sollte, so musste die Herstellung der Potentialdifferenz notwendig dadurch bedingt sein: also der Energieunterschied erzeugt durch die Ortsveränderung der Atome. Es musste daher mit dieser Energie wandern, und da die Atome unzerstörbar sein mussten, so konnte man sie als Knoten in der Energie [1]) bezeichnen. Damit konnte dann die Potentialdifferenz an der Grenze nicht nur formal, sondern auch begrifflich beherrscht werden. Zwei falschen Meinungen verdankt dieser Begriff also seine Geburt;

1. dass jener Ausdruck für den statischen Zustand gelte,
2. dass Potentialdifferenz = Differenz zweier lokalisierten Energiemengen gesetzt werden kann.

Damit aber glaubte man das Voltasche Problem gelöst und den »wissenschaftlichen Materialismus« überwunden zu haben, denn obige Formel hielt man für »die Zauberformel, die alles zu beherrschen gestattet«.

Ich halte dafür, dass diese Energieknoten es waren, die Ostwald zu der entschiedenen Stellungnahme veranlassten, inbezug auf die Realität dessen, was mit dem Begriff Energie gemeint ist. Die Energieknoten erklärten dann die »innere Energie eines Körpers« und die bewegten Atome fielen weg. Was Bewegung ist, bliebe unerklärt, es hätte keinen Sinn, sie begreifen zu wollen, es hätte überhaupt keinen Sinn, nach dem »Wesen der Energieverwandlungen« zu fragen, ebensowenig als es z. B. einen Sinn hat, nach dem Wesen der Verwandlung einer Form eines Lehmklotzes in eine andere, die man ihm giebt, z. B. Quader in Kugel. Ebenso sollte es mit den Energieformen sein, z. B. mit der Verwandlung der Wärme in Elektrizität.

Diese Meinung von der Realität der Energie, die man mehrfach antrifft, bietet gleichzeitig Gelegenheit, auf einen allgemein verbreiteten falschen Schluss aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie hinzuweisen. Man glaubt nämlich, es besage auch eine Konstanz der Energie der Zeit nach. Dies ist jedoch nicht darin enthalten. Es besagt nur, dass man bei jedem Prozess an einer Energieart soviel gewinnt, als man an der anderen verliert, es behauptet also nur die konstante Aequivalenz. Es ist ähnlich wie bei kommunizierenden Röhren, die sich in einem unendlich ausgedehnten Flüssigkeitsmeere befinden. Soviel Flüssigkeit man aus dem einen Schenkel herauspresst, soviel steigt in dem anderen mehr an. Man könnte also gerade so gut auch sagen, die Energie ist inkompressibel, als wie wenn man ihr Realität zuschreibt. Und wie aus dem Versuch mit den kommunizierenden Röhren nicht folgt, dass der Wassergehalt des ganzen Meeres konstant sein müsse, so folgt aus dem Prinzip von der konstanten Aequivalenz nicht die Konstanz der gesamten Energie der Welt.

Nehmen wir einmal an, es gebe »eigentlich« nur eine Energie, welche verschiedene »Formen« besitzen kann, so kann sich die gesamte Energie wohl vermehren, aber hat sich in einem gegebenen Fall die eine Form vermehrt, so auch diejenige andere, in welche man sie etwa überführt, der Aequivalenzwert aber bleibt derselbe. Angenommen, »die« Energie wäre bewegter Aether, so kann sich dessen Geschwindigkeit vermehren und damit die Energie der Welt, aber die konstante Aequivalenz bleibt. Es wäre also besser, zu sagen, Prinzip von der Aequivalenz der verschiedenen Agentien der Natur. Dieser Ausdruck allein entspricht den experimentell veranschaulichbaren Verhaltnissen, und dieser Ausdruck ist auch weiter gefasst, er lässt eine Inkonstanz der Energie mit der Zeit zu. Dagegen enthält der Satz von der Konstanz der Energie implicite die Idee der Konstanz mit der Zeit, er sagt also mehr, als bis jetzt erfahren werden konnte.

Angenommen, A und B sind äquivalent und sei aus irgend einem Grunde möglich, dass beide einen Faktor λ besitzen, wodurch eine gewisse Eigenschaft der Energieform bestimmt sei, welche Eigenschaft für alle Energieformen mit dem λ-Massstab gemessen werden könnte. Das Spezifische der betreffenden Energieform sei aber der Grösse nach bei A durch A_1 bei B durch B_2 be-

[1]) Dr. Robert Pauli, Der erste und zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Vorgang der Losung. Eine energetische Theorie des chemischen Moleküls. Berlin 1896, M. Krayn, S. 5 und S. 13.

zeichnet, so dass $A = \lambda_1 A_1$; $B = \lambda_2 B_2$. Sei dann $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 B_2$ für alle Zeiten giltig. Wären nun A_1 und B_2 selbst konstant, dann wäre auch $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ konstant für alle Zeiten und somit für das gegebene Energiepaar. Das Prinzip von der Konstanz der Energie behauptet $\lambda_1 A_1$ konstant für alle Zeiten, während man doch nur behaupten kann $\lambda_1 A_1 = \lambda_2 B_2$ für alle Zeiten. Angenommen $B_2 = \mu A_1$, so ist μ das Aequivalent für die Einheit der Energieform für diejenige der Energieform B. Man hat es stets mit λA zu thun. λ hat für alle Energieen denselben Wert und unterliegt denselben Veränderungen. Die Energieen A sollen sich nach Ostwald in zwei Faktoren zerlegen lassen. Sie würden sich hiernach sogar in drei Faktoren zerlegen lassen. Wir kämen auf diese Weise vielleicht zu einem Prinzip der Entropievermehrung dritter Art, indem man ein Analogon zum Verhalten der Materie hätte: Bei gewissen Untersuchungen kann man sie als konstant betrachten, solange man zeitliche Verhältnisse nicht in Betracht zieht, z. B. bei Kreisprozessen, die sich über keine langen Zeitraume ausdehnen. Bei der Materie, diese als Konglomerat von Wirbelatomen aufgefasst, wüsste man aber den Grund jener Inkonstanz; er läge in der Reibung des Aethers. Aber wie sich die Veränderung des λ denken lässt bei der Energie, ist gar nicht einzusehen. Wenden wir obige Schreibweise auf den Fall der Materie an. m_1 und m_2 seien zwei qualitativ verschiedene Massen, wobei $m_1 = \lambda_1 a$

$m_2 = \lambda_2 b$.

Für immer könnte dann auf der Wage sein: $\lambda_1 a = \lambda_2 b$.

Es könnten weiter a und b konstant sein (z. B. Volumen des Wirbelringes), dann ist auch $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ = konstant, aber doch nicht $(\lambda_1 a)$!

Sind also zwei Energiemengen A und B äquivalent, so ist nach den gewöhnlichen jetzigen Anschauungen zu setzen $A = \eta B$, wo η das Aequivalent der Einheit der einen Energie für die andere ist. Die Gleichung würde aber nach dem Prinzip von der Konstanz der Energie sagen A = konstant für alle Zeiten. Dies ist nicht bewiesen.

Allgemein wäre zu setzen $\eta A = \lambda (\eta B)$, wo λ beliebige zeitliche Veränderungen erfahren kann, und dieses würde man niemals bemerken, wenn für alle Energieen oder Systeme λ denselben Wert hat, derselben Funktion in der Veränderung folgt. Es wäre dies etwas wie eine prästabilierte Harmonie zwischen den verschiedenen Energieen. Diese Betrachtungen wären, wie die metamathematischen, nur dazu da, begreiflich zu machen, wie das Prinzip von der Konstanz der Energie ein Spezialfall eines allgemeineren sein könnte. Gäbe es eine Energie, für welche λ nicht nur den gleichen zeitlichen Veränderungen unterliegt, sondern für welche λ sich beliebig vor- und rückwärts verändern kann, so machte diese eine Ausnahme.

ZUR THEORIE DER ELEKTROLYSE.

Von *Dr. Gustav Platner.*

In der genauern Beschreibung seiner Gasketten, welche im Jahre 1843 erschien, sagt Grove an einer Stelle: »Es ist indessen ein seltsamer Umstand, der einiger Beachtung wert ist, dass . . . . . alle physikalischen Hypothesen die natürlichen Vorgänge als Wirkungen von Materie und Bewegung darstellen. Diese beiden scheinen die ausgezeichnetsten, wenn nicht die einzigen Vorstellungen des Geistes bezüglich der Naturerscheinungen zu sein, und wenn wir versuchen, Zustände der Materie zu erklären oder zu verstehen, welche nicht offenbare Bewegungen sind, so reduzieren wir sie theoretisch oder hypothetisch auf solche: Die Sinne empfinden die verschiedenen Wirkungen von Schall, Licht, Wärme, Elektrizität u. s. w. Der Geist scheint aber nur fähig zu sein, sie blos als Arten der Bewegung zu begreifen. Ist dies nicht ein Argument dafür, dass alle physikalischen Wirkungen auf diese Begriffselemente zurückzuführen sind?« Es stände besser um die theoretische Begründung der Elektrolyse, wenn diese, auch von anderen Seiten (u. a. Wiedemann) oft genug geltend gemachten Gesichtspunkte etwas mehr Beachtung gefunden hätten.

Bezüglich der Rolle, welche die Metalle in den galvanischen Elementen spielen, lässt sich folgende Reihe aufstellen: K, Na, Ba, Sr; Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cd, Fe, Tl, Co, Ni, Sn, Pb, »H«, Cu, As, Bi, Sb, Hg, Ag, (Pd, Pt, Au). In dieser Reihe markiert der Wasserstoff den Nullpunkt. Sie besagt, dass sämtliche vor H stehenden Elemente das Wasser an sich zu zersetzen vermögen und daher, wie man zu sagen pflegt, eine negative Ladung, d. h. Steigerung des Potentials, bei Einwirkung desselben annehmen; die hinter »H« stehenden können dagegen Wasser nur bei Energiezufuhr zerlegen und nehmen daher in diesem Falle eine positive Ladung an, d. h., ihr natürliches Potential nimmt ab durch die zu diesem Zweck stattfindende Energieabgabe. Man kann im letzteren Falle die Bildung von Hydroxyd auch ohne Gegenwart von Sauerstoff, wenn auch nur spurenweise, meist mit Sicherheit nachweisen. Die eintretende Verminderung des Potentials wird, sobald sie einen bestimmten Grad erreicht hat, von selbst das weitere Fortschreiten dieses chemischen Prozesses verhindern. Ob schon die blosse Tendenz zu einem solchen Potentialdifferenzen bedingt, bleibt fraglich.

Von irgend einem Gegensatz zwischen positiver und negativer Elektrizität kann daher keine Rede sein. Sie sind ebenso wie Kälte und Wärme nur graduell verschieden. Der Nullpunkt wird durch das Potential der Erde gegeben, ist also ein künstlicher. Dies ist der Standpunkt, zu welchem eine objektive Betrachtung der Energieverhältnisse führt und wie ihn ähnlich auch M. Frank in seinen Abhandlungen vertritt. Es giebt nur eine Elektrizität, das ist die negative. Zu dieser Ueberzeugung haben auch die Physiker, wenigstens zum Teil, wie unter anderen Lord Kelvin, sich schon durchgerungen. Das Prinzip, dass eine positve Ladung, also eine Abnahme des Potentials, mit Prozessen zusammenhängt, welche einen Energieverbrauch bedingen, dürfte allgemeine Giltigkeit haben.

Die obige Reihe der Metalle stimmt mit der kürzlich von Nernst aufgestellten überein und ist für das offene Element auch als zutreffend zu erachten. Für das geschlossene Element hingegen hat sie, wie nicht genug betont werden kann, eine ganz andere Bedeutung. In diesem findet an der Kathode keine Bildung von Metallhydroxyd mehr statt, sondern genau das Gegenteil, nämlich eine Zersetzung von solchem mit entsprechender Metallabscheidung. Es wird nämlich die an der Anode durch Metallauflösung gewonnene Energie durch den Schliessungsbogen der Kathode zugeführt, um hier die entsprechende Arbeit zu leisten. Damit ist auch das offene Element gegenüber dem geschlossenen genugend gekennzeichnet.

Ein weiteres wichtiges Problem, welches noch erörtert werden muss, betrifft die Leitfähigkeit der Elektrolyte und besonders deren Abhangigkeit von der Konzentration der Lösungen. Man findet in der Geschichte der Wissenschaft immer und immer wieder Beispiele dafür, dass von den Forschern eine Unsumme von Zeit und Mühe der Lösung von Fragen geopfert wird, wo man sich bei ruhiger Ueberlegung hatte sagen müssen, dass die dazu unbedingt nötigen Mittel und Kenntnisse gar nicht vorhanden waren. Auch für Hypothesen muss immer wenigstens eine genügende Basis da sein, sonst führen sie regelmassig auf Irrwege, und was man schon als gesicherten Besitz ansah, zerrinnt schliesslich wie eine »Fata morgana«.

Wenn wir eine genaue Kenntnis des Kraftespiels zwischen den Atomen bezw. Molekülen, besonders bei den chemischen Prozessen, hätten, wäre es ein leichtes, auch die Konstitution der Elektrolyte aufzuklären. Da man aber hier erst in den ersten Anfängen sich befindet, so muss man sich vorläufig damit begnügen, eine Anzahl allgemeiner Gesichtspunkte zu gewinnen. Diesen sichern Gang hatte denn auch die Forschung im allgemeinen innegehalten bis zur Aufstellung der Theorie der freien, geladenen Ionen. Es hatte sich herausgestellt, dass bei der Leitung bezw. Elektrolyse sich nur ein bestimmter Teil des gelösten Stoffes respektive Lösungsmittels aktiv beteiligt. Für diesen aktiven Teil wurde ein bestimmter Koeffizient α oder i in die Formeln eingeführt, und die Sache war damit formal erledigt. Es ergab sich ferner eine mehr oder weniger ausgedehnte Uebereinstimmung der gefundenen Werte für die Leitfähigkeit mit der chemischen Aktivität, ausserdem aber auch noch mit gewissen physikalischen Daten wie osmotischer Arbeit, Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung. Indessen hätten die teilweise doch recht erheblichen Abweichungen schon davor warnen müssen, für alle diese Vorgänge nun ohne weiteres nur eine einzige Ursache zur Erklärung heranzuziehen.

Ein zweiter, noch schwerer wiegender Fehler war der, dass man nur dem gelösten Stoffe eine aktive Rolle zuwies und das Lösungsmittel als indifferent betrachtete, um dann doch schliesslich, sich dem Zwange

der Thatsachen fügend, auch für dieses eine gewisse Beteiligung zuzugestehen. Dass in diesem Zugeständnis nicht nur die ganze Hilflosigkeit, mit welcher die Theorie der elektrolytischen Dissoziation diesen Thatsachen gegenübersteht, sich offenbart, sondern dass auch dieselbe dadurch hinfällig wird, scheint man nicht einzusehen. Nimmt das Wasser an der Elektrolyse überhaupt einen Anteil, so ist dieser nicht beliebig, sondern hier geben die Thatsachen den Ausschlag. Da doch sonst die Anzahl der freien Ionen für die Leitfähigkeit massgebend sein soll, so wäre es absurd, zu behaupten, dass die normale, äusserst geringe Dissoziation desselben, die bei den Lösungen nach der Theorie sogar noch zurückgehen soll, zur Erklärung genügend sei für seine Zersetzung in gewissen Fällen. Einen Unterschied aber hier zu konstruieren zwischen den Ionen, welche die Leitung besorgen, und denen, welche abgeschieden werden, ist eine durch nichts zu rechtfertigende Willkur. Die hohen Wärmetönungen, welche häufig die Verbindungen der Säuren und Basen und damit auch die der Salze mit dem Wasser zeigen und welche nach der Anzahl der zur Wirkung gelangenden Wassermoleküle zudem noch erheblich variieren, weisen mit Entschiedenheit auf eine starke aktive Beteiligung des letzteren hin, wofür sich auch Mendelejeff deutlich genug ausspricht.

Weiterhin war zu berücksichtigen, dass auch der Molekularzustand des Lösungsmittels Komplikationen bieten konnte. Unter anderem hatte das Studium der Oberflächenspannung zu dem Resultate geführt, dass speziell bei dem Wasser sich Molekularaggregate bilden. Es wurden diese Resultate dadurch erhalten, dass man die Oberflächenspannung γ des Molekularvolumens V in Kugelform betrachtete (Eötvös), die sog. molekulare Oberflächenspannung. Der Inhalt der Kugel ist

$$\frac{4}{3} r^3 \pi = V,$$

die Oberfläche

$$4r^2\pi = V^{\frac{2}{3}} \cdot \pi^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt[3]{36}.$$

Die Oberflächenspannungen pro cm^2 verhalten sich also wie die $\frac{2}{3}$ Potenzen der Volumina und die molekulare Volumenspannung ist:

$$V^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma.$$

Es hat sich nun herausgestellt, dass der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung

$$V^{\frac{2}{3}} \cdot \gamma = k\,(T - T_0)$$

(Eötvös) unabhängig von der speziellen Natur der Flüssigkeit ist, nämlich 2,27 respektive 2,12 (Ramsay und Shields) beträgt, während Wasser nur 0,9—1,2 ergab; daraus folgt eine Assoziation der Wassermoleküle. Ueber die Ursachen einer solchen habe ich mich in der »Mechanik der Atome« geäussert.

Zieht man aus dem bisher angeführten Thatsachenmaterial das Resultat, so lässt sich sagen:

1. Die Elektrolyte wie die Lösungen der Säuren, Basen und Salze enthalten einen in seiner Menge von Konzentration, Temperatur u. s. w. abhängigen aktiven Bestandteil, welcher bei der Elektrolyse und gewissen physikalischen Erscheinungen in Wirksamkeit tritt.

2. Hieran sind sowohl der gelöste Stoff, als auch in mehr oder weniger erheblichem Grade das Lösungsmittel (Wasser) beteiligt.

Ebenso, wie ein tönender (oder überhaupt schwingender) Körper andere nur unter ganz besonderen Bedingungen (Resonatoren) zum ausgiebigen Mitschwingen bringt, so sind auch die in einem aus heterogenen Stoffen zusammengesetzten Medium (Elektrolyten) enthaltenen Bestandteile in ganz verschiedenem Grade befähigt, die kinetische Energie der Elektrizität anzunehmen. Bei den Metallatomen liess sich aus ihren besonderen Eigenschaften (freie Beweglichkeit) hierfür eine Erklärung gewinnen, für die übrigen Bestandteile bedarf dieser Punkt noch der weiteren Aufklärung, und muss man sich vorläufig mit ihrer thatsächlich festzustellenden verschiedenen Aufnahmefähigkeit (Kapazität) für die elektrische Kraft begnügen. Auch für die Abhängigkeit dieser Erscheinungen von den äusseren Umständen steht eine ausreichende Erklärung noch aus. Ganz analoge Ergebnisse liefert eine Betrachtung der photochemischen Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus, worüber ich anderwärts (Photographischer Almanach 1901) ausführlich mich geäussert habe.

3. Bei den Salzen findet bei der Auflösung in Wasser eine Spaltung in Säure und Basis statt, zwischen denen durch die sogenannte Neutralisation nur ein lockerer Zusammenhang hergestellt wird. Die physikalischen Eigenschaften, speziell das Verhalten bei der Elektrolyse, ergeben sich somit additiv aus zwei Komponenten, deren einer nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängt.

4. Der Wasserstoff des aktiven Bestandteils zeigt hierbei, abweichend von seinem sonstigen Verhalten, eine entschiedene Aehnlichkeit mit den Metallen, ebenso wie er auch bei gewissen chemischen Prozessen einen deutlich metallischen Charakter erkennen lässt.

Die proteusartige Natur des Wasserstoffs, welche ihn zu einem chemisch sehr wirksamen Körper macht, ist fur die Elektrolyse von grosser Bedeutung. Wenn man sieht, wie er der einzige Stoff ist, welcher ausser den Metallen an der Kathode primär abgeschieden wird, so erscheint es auch ohne sein übriges chemisches Verhalten gerechtfertigt, ihm in diesem Falle metallische Eigenschaften zu vindizieren. Durch Daniell hatte bekanntlich die Anschauung Aufnahme gefunden, dass der in gewissen Fällen, z. B. bei der Elektrolyse der Alkalisalze, an der Kathode auftretende Wasserstoff sekundären Prozessen seine Entstehung verdanke. Indessen zwangen die hiermit nicht übereinstimmende Stärke der Polarisation, Zersetzungsspannung und thermoehemischen Messungen zur Aufgabe dieser Idee, wie schon früher erwähnt wurde. Der Wasserstoff konnte nur primär abgeschieden sein, also übte die Elektrizität auf ihn eine ähnliche Wirkung, wie sonst nur auf die Metalle. Als weiteres Ergebnis meiner Auseinandersetzungen möchte ich daher vorläufig noch folgendes hinstellen:

5. Eine vollständige Erklärung der Vorgänge bei der Elektrolyse ist vorläufig noch nicht möglich, wofür die Ursache in der mangelnden Kenntnis der molekularen, speziell der chemischen Kräfte zu suchen ist.

6. Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation ist jedenfalls hierzu nicht geeignet, da sie einmal eine Anzahl wichtiger Vorgänge überhaupt nicht zu erklären vermag, wie die Wasserzersetzung in gewissen Fallen, die Leitung durch mehrere Elemente oder Elektrolysiergefässe etc., sodann sich in Widerspruch zum Gesetz von der Erhaltung der Energie setzt, indem sie eine Zersetzung und elektrische Ladung ohne entsprechenden Energieaufwand annimmt. Das Problem, zu dessen Erklärung sie aufgestellt wurde, wird durch dieselbe nicht gelöst, sondern nur verschoben, indem sie jetzt selbst wieder der Erklärung bedarf und das umsomehr, als sie die aus den chemischen Prozessen gewonnenen Vorstellungen gradezu auf den Kopf stellt. Die aus ihr abgeleiteten Formeln lassen sich teils von anderen Gesichtspunkten aus in noeh besserer Weise ableiten, wie aus dem Massenwirkungsgesetz der Hydrolyse der Salzlösungen etc., teils haben sie sich direkt als falsch erwiesen, wie das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, welches weiterhin durch die vorgenommenen Verbesserungen allen Zusammenhang mit der Theorie verliert und zur rein empirischen Formel wird. Sodann ist diese Theorie, indem sie sich als unzureichend erwies, mit einer Anzahl weiterer hypothetischer Begriffe verquickt, wie der Nernst'schen Lösungstension, dem Elektroaffinitätsbegriff u. s. w., deren Erklärung ebenfalls noch aussteht. Endlich aber steht dieselbe im direkten Widerspruch zu den Ergebnissen der rein physikalischen Forschung, welche mit zwingender Notwendigkeit darauf hinweisen, dass Elektrizität eine besondere Art von Bewegung und kein Stoff ist.

Auch für die chemischen Umsetzungen bei der Elektrolyse ist es unbedingt erforderlich, wie auch sonst, eine Aenderung der kinetischen Energie der Atome als Ursache anzunehmen. Die potentielle Energie der letzteren wird dabei nur sekundär beeinflusst.

Die Aufgabe der weiteren Forschung hat daher darin zu bestehen, über die bei chemischen und elektrischen Vorgängen wirksamen Krafte genaueren Aufschluss zu erhalten, wozu ich Ansätze nach verschiedenen Richtungen hin in meinen bisherigen Abhandlungen zu machen versucht habe. Aus der so gewonnenen Erkenntnis heraus wird uns dann die definitive Erklärung und Theorie der Elektrolyse mühelos zufallen als reife Frucht.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Pyroelektrochemie.

Im Vordergrund des Strebens der Konstrukteure steht immer noch der Calciumcarbidprozess. Die Frage, welches Ofensystem für die Darstellung des Calciumcarbids am günstigsten arbeite, ist von mehreren Seiten angeschnitten worden.

In einer grösseren Abhandlung von Birger-Carlson[199]) über elektrische Oefen,

[199]) Zts. f. E. VI, 414.

besonders mit Rücksicht auf die Darstellung von Calciumcarbid, beschäftigt sich Verfasser mit der Lösung dieser Frage durch Anstellung von Kalkulationen und kommt schliesslich zu der Ansicht, dass den Oefen für diskontinuierlichen Betrieb der Vorzug zu geben sei. Die Gründe dafür sieht er in folgendem: 1. Es findet bei dem diskontinuierlichen Betrieb nach Unterbrechung des Lichtbogens noch eine Nachreaktion statt, durch welche weitere Mengen Carbid gebildet werden und eine bessere Wärme-Ausnützung erreicht wird, als im kontinuierlichen Betrieb, 2. die Bildung von metallischem Calcium, welche immer neben Calciumcarbid statt hat, ist im diskontinuierlichen Ofen geringer, 3. die Strahlung bei diesem Ofen ist eine kleinere, weil nicht der ganze Ofen auf die hohe Temperatur erhitzt werden muss, und 4 ist das Ofenbaumaterial aus diesem Grunde billiger, und der Ofen erfordert weniger Reparaturen.

Gegen diese Ausführungen von Birger-Carlson wendet sich O. Fröhlich[140]) und sucht durch besser begründete Kalkulationen zu beweisen, dass gerade das Gegenteil des von Birger-Carlson behaupteten besteht, dass vor allem die besseren kontinuierlichen Oefen eine geringere elektrische Energie brauchen, als die diskontinuierlichen und eine Nachbildung von Calciumcarbid bei diskontinuierlichem Betrieb nur in ganz verschwindendem Masse eintritt. Aus diesen und noch anderen Gründen seien die kontinuierlichen Oefen den diskontinuierlichen überlegen.

Ferner herrschte immer noch Unsicherheit, ob feingepulvertes oder grobgekörntes Rohmaterial bei der Herstellung von Calciumcarbid vorzuziehen ist. B. Carlson[141]) empfiehlt die Anwendung grobkörnigen Materials, da schon aus theoretischen Ueberlegungen folgt, dass die Ausbeute an Carbid die gleiche wie bei feingepulvertem sein muss und weitere Vorteile dadurch eintreten, dass die grosse Staubbildung verhindert wird, die bei feingepulvertem Material die Anlage grosser Flugstaubkammern verlangt, und dass auch die Wärme-Oekonomie durch die bessere Abgabe der Wärme des heissen Kohlenoxydgases an die Beschickung vermehrt, sowie die Entmischung der Beschickung wesentlich verringert wird. — J. Landin (D. R. P. 104 568) erhält ein für die Carbidfabrikation geeignetes Ausgangsmaterial durch Vermischung eines Kalk- und Kohlegemenges mit Theer und Erhitzen der Masse auf 300—500°. J. Leede (D. R. P. 113 674) dagegen erhitzt die Kalkkohlemischung mit Pech, Asphalt bis zur Verkokung, um so ein leitendes Zwischenprodukt zu erhalten, das mit geringerem Energie-Aufwand im elektrischen Ofen in Carbid umgewandelt werden kann. — Ueber die Fabrikation von Calciumcarbid in Norwegen berichtet A. Krefting[142]) — Geelmuyden[143]) hat Versuche über die reduzierende Wirkung des Calciumcarbids beim Erhitzen desselben mit Oxyden und Sulfiden angestellt.

Von Ofenkonstruktionen ist folgendes zu erwähnen. Der elektrische Ofen von Hatch (U. S. A. P. 640283, Engl. Pat. 24723 von 1899) besteht aus einer rotierenden Trommel mit horizontaler Achse; in den Trommelwandungen sind Heizwiderstände eingelegt, nach deren Erhitzung die Beschickung unter Drehen des Apparates aufgegeben wird. — Der Siemens'sche neue elektrische Destillationsofen[144]) weist eine Reihe von Anordnungen auf, durch welche folgende Uebelstände der bisher bekannten Destillationsapparate vermieden werden: 1. Notwendigkeit, die obere Elektrode durch eine Stopfbüchse einzuführen; 2. Unmöglichkeit einer Nachfüllung von frischem Material, ohne den ganzen Ofen zu öffnen; 3. Anbringung einer besonderen Heizvorrichtung für die Vorlage, wenn das Destillat einen hohen Schmelzpunkt besitzt. Alle diese Uebelstände werden dadurch aufgehoben, dass als obere Elektrode ein Kohlerohr, als untere ein Kohletiegel benutzt wird und die zu behandelnde Masse so hoch eingefüllt wird, dass keine Gase entweichen können und endlich die Vorlage direkt an das Kohlerohr anschliesst, wobei durch tieferes oder weniger tiefes Eintauchen in die Mischung die gewünschten Temperaturgrade in der Vorlage erreicht werden können. — Brandt benutzt als Erhitzungswiderstand für elektrische Schmelzöfen prismatische Kohlenstäbe, um eine bessere Wärmeübertragung zu erzielen. (D. R. P. 110614.) — Eine Abstichvorrichtung für elektrische Oefen von Siemens & Halske (D. R. P. 106049)[145]) hat den Zweck, das Schmelzprodukt ohne Unterbrechung des Betriebes und in fast erkaltetem Zustande aus dem Ofen entnehmen zu können. — Um die bei Parallelschaltung elektrischer Oefen leicht eintretende Ueberbürdung von Generatoren und Oefen infolge Kurzschlusses zu verhindern, ohne ein teures Zuleitungsnetz verwenden zu müssen, werden

[140]) Zts. f. E. VII, 1.
[141]) Zts. f. E. VI, 324.
[142]) Chem. Ind. 23. 121.
[143]) Compt. rend. 130. 1024.
[144]) Diese Zeitsch. VI, 80, 193.
[145]) Diese Zeitsch. VII, 49.

die unteren Elektroden mehrerer Oefen mit einander und mit dem Erdboden leitend verbunden und die oberen Elektroden an je eine der Leitungen eines mehrphasigen Wechselstroms angeschlossen.

Das Verfahren des D. R. P. 104954 von W. Borchers zur Ausführung elektrischer Schmelzprozesse, bei denen Kohlenstoff an der Umsetzung teilnimmt, besteht darin, dass die Gesamtkohlenstoffmenge als Widerstand in einen Stromkreis eingeschaltet wird, während das zu zerlegende Material (z. B. Kalk) in nicht zu feiner Körnung darum gepackt und ein Strom hoher Dichte durch den Kohlenstoffkern geleitet wird. — Die Darstellung von Graphit aus Kohle nimmt Acheson (U. S. A. P. 645285) in einem besonderen elektrischen Ofen vor, der mit Carborundum ausgekleidet ist und durch starke prismatische Kohlen den elektrischen Strom zugeführt erhält. Das Material wird oben aufgegeben und unten durch eine Transportschnecke in abgekühltem Zustande ausgetragen. Ueber die Herstellung des Graphits nach Acheson handelt auch eine Abhandlung in dieser Zeitschrift VI, 226.

Auch diesmal ist von einer Anzahl pyroelektrochemischer Verfahren zur Herstellung meist neuer Substanzen zu berichten. H. Moissan[146]) hat durch Erhitzen der Oxyde von Neodym und Praseodym mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen Carbide NeC_2 und PrC_2 erhalten. Im Verein mit A. Stock[147]) gelang es ihm, durch elektrische Erhitzung von Silicium und Bor in einem besonderen Apparat zwei Siliciumboride darzustellen. — Zur Herstellung von metallischem Silicium wird nach dem Verfahren von B. Scheid (D. R. P. 108817) eine Mischung von Silicumcarbid mit Kieselsäure durch den elektrischen Lichtbogen oder auch durch einen elektrisch glühenden Widerstand erhitzt, wobei das Silicium in einer Ausbeute von 35 g pro Kilowattstunde in Form von Knollen oder Brocken erhalten wird. — Charles S. Bradley hat Silicide von Calcium, Barium und Strontium im elektrischen Ofen dargestellt[148]). — Molybdänsilicid gewinnt Vigouroux[149]) durch elektrische Erhitzung von MoO_3 und MoO_2-Gemisch mit Silicium. — Nach dem Heibling'schen Verfahren[150]) werden Eisenlegierungen durch Reduktion von passend gewählten Metalloxyden unter einer Schmelze von Kalk und Kohlenstoff, also neben Calciumcarbid erzeugt. — Ch. Schenk Bradley und Ch. Borrows Jacobs (D. R. P. 111667) stellen durch elektrische Erhitzung von Bariumsulfat mit nicht zu grossen Mengen Kohlenstoff ein Gemisch von Bariumoxyd und Bariumsulfid dar, frei von Bariumcarbid. — Ein neues Molybdänsulfid von der Formel Mo_2S_3 hat M. Guichard[151]) durch Erhitzen von MoS_2 im elektrischen Ofen erhalten.

Nach dem Verfahren von The Electric Red. Comp. Lim. London (D. R. P. 112832) wird zur Gewinnung von Phosphor das Gemisch aus Phosphat und Kohle nicht direkt durch den Lichtbogen erhitzt, sondern durch Bestrahlung vermittelst eines frei angeordneten elektrisch glühenden Widerstandes, wobei der Phosphor in fast theoretischer Ausbeute und von grosser Reinheit resultiert. — A. Jaboin[152]) hat durch Reduktion der Phosphate mit Kohle ein Strontiumphosphid Sr_3P_2 und ein analoges Bariumphosphid hergestellt. — Bei dem Verfahren von A. Wieczorek (D. R. P. 111639) zur Herstellung von Phosphoreisen und phosphorsäurehaltigen Eisenschlacken wird Thomasschlacke mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, wobei neben Carbidbildung die Entstehung von Eisenphosphid resp. Manganphosphid erfolgt. — G. Maronneau[153]) hat aus einem durch Reduktion von Kupferphosphat im elektrischen Ofen erhaltenen Kupferphosphid auch Eisen-, Nickel-, Cobalt- und Chromphosphid dadurch erhalten, dass er dasselbe mit Feilspänen der betreffenden Metalle erhitzte.

Alkaliindustrie.

Immer wieder werden neue Anstrengungen gemacht, durch Veränderungen und Neukonstruktionen der Apparate, die elektrolytische Alkaliindustrie in die Höhe zu bringen. So wird, um die bei dem Verfahren von Hargreaves und Bird verwendete Drahtnetzelektrode, welche am Diaphragma anliegt, zu vergrössern und dadurch die Berührung zwischen Diaphragma und Kathode zu verbessern nach dem D. R. P. 109485[154]) von Hargreaves die Drahtnetzelektrode gewalzt. Dies hat den Erfolg, dass ein reineres Produkt bei der Elektrolyse erhalten wird, weil die gewöhnliche Osmose durch das Diaphragma verringert wird. Eine neue Diaphragmenelektrode stellt J. Hargreaves (D. R. P. 111289) dadurch her,

---

146) Compt. rend. 131, 595.
147) Compt. rend. 131, 139.
148) Chem. News 82, 149.
149) Compt. rend. 129, 1238.
150) Diese Zeitsch. VII, 23. L'Industrie El. Ch. 3, 50.
151) Compt. rend. 130, 137.
152) Compt. rend. 129, 762.
153) Compt. rend. 130, 656.
154) Diese Zeitschr. VII. 166.

dass über einem Drahtnetz oder einer perforierten Metallplatte zuerst eine Lage eines porösen breiartigen Stoffes, z. B. Thon, Papier ausgebreitet wird, worauf man eine dünne Lage von Portlandzement und zuletzt eine Schicht von Asbest, Schlackenwolle oder besser noch eine Mischung aus Asbest und Kalk, die mit Natronwasserglas gehärtet ist, aufträgt. — Bei dem Apparat von Anderson (U. S. A. P. 645 055) zur Erzeugung von Aetznatron sind Elektrolysenzelle und Amalgamzersetzungsapparat durch Rohrleitungen in Verbindung, durch welche das Quecksilber vermittelst Centrifugalpumpen bewegt wird, wobei am Boden angebrachte Scheidewände für eine gute Zirkulation des Quecksilbers sorgen. Den gleichen Zweck sucht A. T. Wright (D. R. P. 108 127)[155] dadurch zu erreichen, dass er eine innere rotierende Zelle anbringt, wodurch das Quecksilber durch im äussern Gefäss angebrachte Rippen, welche aber nicht radial, sondern im Sinne der Drehrichtung schräg verlaufen in stetiger aber nicht zu heftiger Bewegung erhalten wird. In dem Apparat zur kontinuierlichen Elektrolyse von Alkalisalzen vermittelst Quecksilberkathode von Solvay & Cie. (D. R. P. 104 900)[156] wird die für die Aufnahme von Alkalimetall förderliche Bewegung der Quecksilberoberfläche durch Zuleiten des Quecksilbers von der einen Seite und Ablaufenlassen des gebildeten Amalgams auf der andern Seite eines kastenartigen Elektrolyseurs erzielt, wobei gleichzeitig noch eine Zirkulation des Elektrolyten in derselben Richtung vorgenommen wird. — Ein Verfahren zur Zersetzung von Alkalichloriden oder anderen in Lösung befindlichen Stoffen, welches auf der Anwendung eines beweglichen, zwischen den Kathoden und den durch Diaphragmen getrennten Anoden durchlaufenden Bandstreifens ohne Ende beruht, der mit einer schwachen Lösung der zu gewinnenden Substanz (Lauge) getränkt ist, hat sich H. Schmalhausen (D. R. P. 105 298)[157] patentieren lassen. — Um bei horizontal über einander angeordneten Elektroden eine unveränderte Schichte des Elektrolyten trotz der an der unteren Elektrode stattfindenden Gasentwicklung zu erhalten, bringt W. Bein (D. R. P. 107 917)[158] über der unteren Elektrode einen Rahmen mit schrägem Diaphragma an, so zwar, dass die Flüssigkeiten dadurch nchit vollständig getrennt sind, wohl aber die Gase gezwungen werden, an der schrägen Diaphragmenwand aufsteigend in einen Nebenraum, der zu ihrem Abzuge dient, zu entweichen. — In dem Apparat von F. Störmer (D. R. P. 107 503)[159] soll die Diffusion des Chlors zur Kathode durch die Bildung von grossen Gasoberflächen unter im Bade angebrachten Hauben verhindert werden.

Nach dem Patent von P. Imhoff (D. R. P. 110 420) soll die Wasserzersetzung, durch welche Verluste bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden eintreten, dadurch verhindert werden, dass ein Zusatz einer alkalischen Lösung von Aluminiumoxyd, Kieselsäure, Bortrioxyd erfolgt. Eine Beschreibung seines Verfahrens mit Versuchsresultaten giebt P. Imhoff[160]. Um die Reduktion an der Kathode bei der Darstellung von Halogensauerstoffsalzen durch Elektrolyse zu verhindern, werden nach dem Verfahren desselben Erfinders (D. R. P. 110 505) Alkalichromate zugesetzt, die eine bessere Ablösung des Wasserstoffs von der Kathode bewirken sollen, ohne selbst reduziert zu werden. — Der Apparat von M. Haas (D. R. P. 105 054)[161] zur Herstellung von Bleichflüssigkeit, enthält durch die Elektrodenplatten getrennte Räume, wobei erstere abwechselnd in der Mitte und an den Seiten durchbohrt sind, um die Flüssigkeitszirkulation zu ermöglichen.

Die technische Darstellung von Hypochloriten durch Elektrolyse schildert V. Engelhardt[162]. Ueber das gleiche Thema handelt ein Aufsatz von F. Foerster[163]. J. Hess[164] bringt eine kurze Mitteilung über eine elektrolytische Bleichanlage in Billingsfors (Schweden). Einen sehr lesenswerten Aufsatz über die Elektrolyse der Alkalichloridlösungen in der industriellen Praxis hat C. Häussermann[165] veröffentlicht. Die elektrolytische Chloratdarstellung behandelt ein von John Landin[166] an der Abteilung für Chemie und Bergwissenschaften des schwedischen Ingenieurvereins in Stockholm gehaltener Vortrag.

Für die Alkaliindustrie ist noch wichtig ein Patent von H. W. Pataky (Engl. Pat. 1831 v. 1899), nach welchem die bei der Elektrolyse der Chloralkalien auftretenden Gase Wasserstoff und Chlor dadurch in

155) Diese Zeitschr. VII. 115.
156) Diese Zeitschr. VI. 221.
157) Diese Zeitschr. VI. 245.
158) Diese Zeitschr. VII. 97.
159) Diese Zeitschr. VII. 73.
160) Diese Zeitschr. VII. 86.
161) Diese Zeitschr. VI. 222.
162) Diese Zeitschr. VI. 253.
163) Chem. Ind. 22, 501.
164) Zts. f. E. VII. 120.
165) Dingl. Polyt. J. 315,1.
166) Zts. f. E. VI. 480.

Salzsäure übergeführt werden sollen, dass man sie in molekularem Verhältnis über grob gepulverte Kohle, die sich in einem Thonkessel befindet, leitet. Zur Einleitung der Reaktion wird die Kohle zuerst auf die Vereinigungstemperatur beider Gase erhitzt, dann aber abgekühlt, um die Reaktionswärme zu vernichten.

Sonstige anorganische Chemie.

In dem Apparat von M. Otto (Engl. Pat. 6883 v. 1899, D. R. P. 106 514)[167]) zur Erzeugung elektrischer Entladungen (für die Ozondarstellung) wird eine diskontinuierliche Entladung dadurch bewerkstelligt, dass zwischen den ungleichnamigen Elektroden mit Ausschnitten versehene Scheiben rotieren, welche entweder aus leitendem oder nichtleitendem Material bestehen, so dass im ersten Fall und bei grosser Entfernung der Elektroden eine Entladung erfolgt, wenn die Metallfläche sich zwischen ihnen befindet und aufhört, wenn ein Ausschnitt dazwischen tritt, und im zweiten Fall bei kleiner Entfernung der Elektroden die Entladung eintritt, wenn der Ausschnitt, dagegen aufhört, wenn die isolierende Schicht zwischen die Elektroden sich stellt. — Um die nach Nernst für die Ozonbildung besonders günstig wirkenden Wechselzahlen, welche etwa der Schwingungszahl des blauen Lichtes entsprechen, zu erhalten, benützt A. Verley (D. R. P. 108 376)[168]) einen zum Ozonisator parallel geschalteten Kondensator. — Die bei der Kühlung der Elektroden von Ozonerzeugern durch die schwierige und ungenügende Isolierung der Wasserzuführungen herbeigeführten grossen Verluste an elektrischer Energie suchen H. Abraham und L. Marmier (D. R. P. 106 711)[169]) in verschiedener Weise zu verhindern. Eine Methode besteht darin, dass das Wasser zuerst in ein Reservoir fliesst, aus dem es tropfenförmig in ein isoliert aufgestelltes zweites Reservoir gelangt, an das die Verbindungen zu den Kühlröhren angeschlossen sind, eine andere benützt gleichfalls zwei Reservoire, die so eingerichtet sind, dass ein diskontinuierlicher Wasserstrom entsteht. — Die Bedingungen für die Darstellung des Ozons auf elektrolytischem Wege stellte M. G. Fargetti (Nuovo Cimento 1899, 360)[170]) fest. — Interessant ist noch die Beobachtung von P. Curie und Frau Curie[171]) dass die Bequerelstrahlen von radioaktiven Bariumsalzen Sauerstoff in Ozon zu verwandeln vermögen.

Einen Apparat zur Elektrolyse von Wasser hat Oskar Schmidt (D. R. P. 111 131) konstruiert, welcher nach Art einer Filterpresse gebaut ist. Ueber diesen Apparat hielt der Erfinder einen Vortrag auf dem Elektrochemiker-Kongress in Zürich[172]), worin er besonders die Verwendung des elektrolytischen Wasserstoffs zur Beleuchtung unter Benützung von Auerbrennern empfiehlt. — Bei dem Apparat der Soc. anonyme l'oxyhydrique Brüssel (D. R. P. 106 226)[173]) zur elektrolytischen Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff soll die Vermischung der an den beiden Elektroden sich bildenden Gase durch Anwendung von Scheidewänden, welche nur 1 mm weite Löcher enthalten, vermieden werden.

E. C. Szarvasy[174]) hat über die Elektrolyse von Ammoniak, Hydrazin, Azoimid (Stickstoff-Wasserstoffsäure), Hydroxylamin und deren Salze gearbeitet. A. Peratoner und G. Odds[175]) weisen darauf hin, dass sie die Elektrolyse der Stickstoffwasserstoffsäure schon im Jahre 1895 ausgeführt haben.

Phosphor wird nach L. Dill (D. R. P. 105 049)[176]) aus 60—70° Bé zeigender Phosphorsäure in einem besonderen Apparat hergestellt, indem dieselbe mit Kohle vermischt, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird. — L. Kahlenberg[177]) hat metallisches Lithium in guter Form durch Elektrolyse einer Lithiumchloridpyridinlösung mit einer Anode aus Kohle und einer Eisenkathode bei der Stromdichte von 0,2—03 Amp. pro qdm erhalten. — Eine grosse Anzahl von Apparatmodifikationen für die elektrolytische Abscheidung von Alkalimetallen aus Alkalichloridschmelzen hat A. Fischer[178]) durchgeprüft. — Die elektrolytische Reduktion von Kaliumchlorat in alkalischer und saurer Lösung hat A. L. Voege[179]) studiert. — Bei dem Verfahren von Fr. Deissler (D. R. P. 105 008)[180]) zur elektrolytischen Darstellung von Alkalipersulfat und Alkalipermanganat soll, um die Anwendung von Diaphragmen zu umgehen, die Anode mit einer Lösung

167) Diese Zeitschr. VII. 49.
168) Diese Zeitschr. VII. 116.
169) Diese Zeitschr. VII. 50.
170) Diese Zeitschr. VII. 161.
171) Compt. rend. 129,823.

172) Zts. f. E. VII. 295.
173) Diese Zeitschr. VII. 49.
174) Proc. Chem. Soc. 16.3.
175) Gazz. chim. ital. 30 II. 95.
176) Diese Zeitschr. VI. 221. VII. 70.
177) Journ. phys. Chem. 3, 602.
178) Zts. f. E. VII. 349.
179) Journ. phys. Chem. 3, 577.
180) Diese Zeitschr. VI. 221.

von hohem spez. Gewicht, die Kathode mit einer Lösung von geringem spez. Gewicht umgeben werden, wodurch das Auftreten der Oxydationsprodukte an der Kathode und die Möglichkeit der Reduktion derselben verhindert wird. (Schluss folgt.)

REFERATE.

Herstellung von Stahl und Eisen durch den elektrischen Ofen (System Stassano.) (John B. C. Kershaw, »Electrical Review«.)

Dieser Bericht ist eine kritische Studie über die Anwendung des elektrischen Schmelzofens zur Herstellung des Eisens und Stahls, im Vergleich zu den gewöhnlichen Fabrikationsverfahren.

Das System Stassano, welches z. Z. in Cerchi angewandt wird, wird in einer neuen Fabrik im Thal von Camonica (Italien) ausgenützt, welche jährlich 4000 t Eisen mittels 3 Stassano-Oefen, welche zusammen etwa 1500 PS. absorbieren, erzeugen kann.

Dieses Verfahren besteht darin, in einem beständigen elektrischen Ofen Briquetts aus einer pulverisierten Eisenmineral-Mischung und Kalkpulver, in passendem Verhältnis, durch einen geeigneten Stoff angehäuft, hindurchgehen zu lassen.

Der Versuchsofen von Cerchi hatte 3 m Höhe und verbrauchte 1800 Ampères bei 50 Volt, um 30 kg Metall pro Stunde herzustellen. Nachdem er die verschiedenen theroretischen Formeln bei Anwendung der Bestimmung des Wirkungsgrades der elektrischen Oefen erwähnt hatte, wie die Formel von Gin und Leleux:

$$t = \frac{1}{A}\left(\frac{I}{S}\right)^2 \frac{R}{C}$$

wobei:

R Widerstand der Gashülle;
C Specifische Wärme des Gases;
S Querschnitt der Elektroden;
t Temperatur des Lichtbogens;

und die von Joule:

$$h = 0{,}24\ i^2\ R^t;$$

schloss Verfasser damit, dass es praktisch unmöglich sei, diese Formeln beim elektrischen Ofen anzuwenden. In der That sind bei der ungewöhnlichen Temperatur, bei der man operiert, die die Elektroden umgebenden Gase sicher getrennt, und die Analyse kann über ihre Zusammensetzung nichts angeben, weil beim Vorwegnehmen der Proben diese getrennten Gase sich wieder verbinden, sobald sie nicht mehr auf diese hohe Temperatur gebracht werden. Hieraus folgt, dass die Werte von R und C nicht experimentell bestimmt werden konnen.

Man kann nicht mehr daran denken, sich auf die Reaktionen zu stützen, welche bei Bestimmung des thermischen Wirkungsgrades des Ofens erzeugt werden, weil die Ofentemperatur notwendig viel höher ist, als sie zur Hervorrufung dieser Reaktionen nötig hat.

Diese letztere Bemerkung scheint zu beweisen, dass das Verfahren nicht ökonomisch ist.

Nach den von der ausbeutenden Gesellschaft angegebenen Zahlen erzeugt man bei einer Ausgabe 3 Kw. Stunden 1 kg Manganstahl, welcher gute physikalische Eigenschaften hat, und neue Versuche würden gestatten, diesen Konsum auf etwa 30% zu reduzieren, das sind etwa 2,1 Kw.-Stunden per kg erhaltenen Stahls. Der Preis der elektrischen Behandlung der Tonne würde 16,25 Fr. betragen, indem man sich auf den gegebenen Preis von 0,0078 Fr. per Kw.-Stunde stützt.

In England kommt die Behandlung in den Hochofen auf 22 Fr. pro Tonne hergestellten Metalls, wobei man als Feuerungsausgabe die Tonne Coaks mit 27,50 Fr. berechnet.

Die Coaksersparnis, welche aus der Anwendung des Stassano-Verfahrens hervorgeht, ist der Unterschied zwischen der verausgabten Menge pro Tonne erzeugten Metalls bei den alten Verfahren, etwa 800 kg, und dem für die Reaktion notwendigen, 325 kg; d. h. diese Ersparnis zeigt 475 kg Coaks pro Tonne oder 13 Fr.

Kershaw will dieses Verfahren besonders in den Ländern anwenden, wo viele Wasserfälle vorhanden und leicht zu benutzen sind, und ist es möglich, dass dasselbe gute Resultate ergiebt, wenn die von der ausbeutenden Gesellschaft angegebenen Zahlen richtig sind.

Verfahren zur Prüfung von Braunsteincylindern auf ihren Mangansuperoxydgehalt. (Elektrotechn. Anz. 1900. 59. 1900.)

Es dürfte angebracht sein, ein altes Verfahren zur Feststellung des Mangansuperoxydgehaltes, in Braunsteincylindern, welches sich durch seine Einfachheit für den Gebrauch in der Praxis empfiehlt, wieder in Erinnerung zu bringen. Die Anwendung des Braunsteins in elektrischen Elementen als Braunsteincylinder, als Füllung der Thonzellen etc. beruht auf der oxydierenden Wirkung des in ihm enthaltenen Mangansuperoxydes MnO_2. — Der im Handel vorkommende Braunstein ist selten rein, sondern enthält fast immer minderwertige Beimischungen; auch geht häufig z. B. durch Brennen bei der Fabrikation der Braunsteincylinder ein grosser Teil des nützlichen Sauerstoffes verloren. Es ist deshalb von grosser Wichtigkeit, den Braunstein auf seinen Gehalt an wirksamem Mangansuperoxyd zu untersuchen, und bedient man sich hierzu nachstehender chemischen Prüfungsmethode: Der zur Anwendung gelangende Apparat

ist einfach und besteht aus einem leichten Fläschchen von Glas, das oben mit einem doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen verschlossen ist. In der einen Bohrung steckt ein mit Bimssteinstückchen gefülltes Glasrohr, in der andern ebenfalls ein Glasrohr, auf welches jedoch oben ein Stückchen Gummischlauch gesteckt ist, welches mit einem Glasstöpsel verschlossen werden kann. Von dem zu untersuchenden Braunsteincylinder wird ein gewisses Quantum (wennmöglich von verschiedenen Stellen des Cylinders zusammengemischt) pulverisiert und so fein zerrieben, dass man in dem erhaltenen Pulver beim Reiben zwischen den Fingern nicht das kleinste Partikelchen mehr fühlen kann. Das Pulver wird nun bei einer Temperatur von circa 100° Celsius getrocknet, um etwaige Feuchtigkeit auszutreiben und eine bestimmte Menge (am besten 3,96 g) abgewogen und in den oben beschriebenen Apparat gefüllt. Zu dem Braunstein werden nun 40—50 g Wasser gegossen und der Pfropfen mit den Rohren aufgesetzt. Durch das Rohr mit den Bimssteinstücken werden 8—10 g konzentrierte Schwefelsäure eingegossen, nachdem der Bimsstein schon vorher mit solcher getränkt worden ist. Die bei dieser Prozedur etwa entstandene Kohlensäure saugt man durch das eine Rohr aus, nachdem man den Glasstöpsel entfernt hat. Hierauf wird der ganze Apparat nebst einem Becherchen, welches ungefähr 6 g krystallisierte Oxalsäure ($C_2 H_2 O_4 + 2$ aq) enthält, auf eine Wage gebracht, genau gewogen und wieder von der Wage entfernt. Mit der linken Hand öffnet man nun den Pfropfen des Apparates, giesst mit der rechten Hand die in dem Becherchen enthaltene Oxalsäure in die Braunsteinlösung und schliesst dann sofort wieder. Es beginnt nun in dem Apparate während einiger Minuten eine lebhafte Reaktion, die Flüssigkeit braust zischend auf, und durch das Rohr mit dem Bimsstein entweicht Kohlensäure. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so erwärmt man das Fläschchen gelinde und setzt dies so lange fort, bis sich keine Entwickelung mehr zeigt. Die Operation ist nun beendet, und wenn nach Vorschrift gehandelt worden ist, dürfen am Boden des Fläschchens keine schwarzen Pünktchen wahrgenommen werden, sondern es muss der Bodensatz gleichmässig rotbraun aussehen. Zum Schlusse saugt man, wie oben, die in dem Apparate zurückgebliebene Kohlensäure (CO_2) aus und lässt ihn abkühlen; hierauf bringt man ihn samt dem Becherchen auf die Wage, wägt ab und bestimmt aus der gefundenen Gewichtsdifferenz (das erst gefundene Gewicht und das jetzige) die Menge des entwichenen Kohlensäuregases. Dieses Resultat, in Zentigrammen ausgedrückt, dividiert man durch 4 und erhält so in Prozenten den Gehalt des Braunsteines an wirksamem Mangansuperoxyd ($M_n O_2$).

Verzinkung auf kaltem elektrolytischem Wege unter Anwendung von Aluminium.

Nach den gutachtlichen Angaben der k. physikalischen-technischen Reichsanstalt schützt eine nach obigem genannten Verfahren hergestellte Zinkschicht von 0,007 mm Stärke jegliche Eisenteile ebenso gut vor dem Verrosten, wie durch Eintauchen in ein flüssig heisses Zinkbad. Bei der Heissverzinkung werden bekanntlich schadhafte Eisenteile nur mit Zink verdeckt, und können solche Stellen unter der Zinkschicht ruhig weiter rosten. Da die zu verzinkenden Gegenstände vorher in Säure gereinigt werden müssen, können Säureteile in den tieferen Poren zurückbleiben, welche das Verrosten beschleunigen; zudem wird das Eisen durch das Beizverfahren oft sehr angegriffen. Diesen Uebelständen wird durch das oben genannte, patentierte Verzinkungsverfahren vollständig abgeholfen, weil erstens die zu verzinkenden Eisenteile nicht dem schädigenden Säurereinigungsprozess unterworfen sind, zweitens werden durch den elektrischen Niederschlag alle Poren und Vertiefungen, welche in der Fläche sich befinden, wirklich verzinkt. Ferner verbindet sich der galvanische Niederschlag ungemein innig mit dem Eisen, sodass ein Losspringen der Zinkschicht an einzelnen Stellen ausgeschlossen bleibt. Alle mit Gewinde versehene Eisenteile, wie Schrauben, Muttern, Fittings, Röhren u. s. w., ferner Nägel sowie Kleineisenzeug aller Art, brauchen nach dem Verzinken nicht nachgeschnitten resp. nachgearbeitet zu werden, sondern behalten vollständig ihre ursprüngliche Form und scharfen Gewinde. Elektrolytisch verzinkte Bleche können im Gegensatz zu heiss verzinkten Blechen zur Herstellung aller möglichen Gegenstände, wie Emballagen, Flaschen, Bauartikeln und dergleichen Verwendung finden, indem sie sich bearbeiten lassen wie Weiss- und Zinnbleche und lotlähig sind. Ebenso verdient das elektrolytische Verzinkungsverfahren auch besondere Beachtung für Gusssachen, wie Baubeschlagteile, Thürdrücker, Temperguss etc., welche seither überhaupt nicht oder nur mangelhalt verzinkt werden konnten. Während Gussteile im heissen Zinkbade der Gefahr des Bruches ausgesetzt sind, schliesst die elektrolytische Verzinkung einen Bruchschaden vollständig aus. Der Preis für elektrolytische Verzinkung stellt sich im allgemeinen ebenso billig wie bei Feuerverzinkung, sogar je nach Art der Gegenstände und je nach den zu verzinkenden Quantitäten noch zum Teil erheblich vorteilhafter. Dabei verdient aber noch ganz besonders hervorgehoben zu werden, dass das Eisen beim elektrolytischen Verzinkungsverfahren nicht im geringsten angegriffen wird, sondern eine Stabilität, Zerreissfähigkeit, Falz- und Stanzbarkeit in allen Teilen unverändert beibehält. Die anerkannte Vorzüglichkeit der oben genannten Verzinkung beweist wohl die Thatsache, dass neben ersten Werken der Eisen- und Stahlindustrie die Marine- und Militärbehörden die elektrolytische Verzinkung für die mannigfachsten Eisenteile vorschreiben. Inhaberin der Patente für Nordwest-Deutschland ist die Aktien-Gesellschaft Langscheder Walzwerk & Verzinkereien in Langschede a. d. Ruhr, welche am genannten Orte wie in ihrer Rothenfelder Filiale Verzinkereien nach obigem Ver-

fahren unterhält. Die neue Anlage in Langschede, eine Anstalt, im grossen Stile errichtet, ist nunmehr dem Betriebe übergeben worden.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Ableitungsplatte für Sammlerelektroden. — Edwin Lyman Lobdell in Chicago. — D. R. P. 112112.

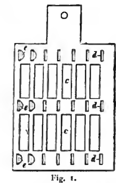


Fig. 1.

Die mit Durchbrechungen *c* für den Durchtritt des Elektrolyten versehene Ableitungsplatte weist mehrere Reihen von in entsprechenden Abständen neben einander liegenden Schlitzen *d* auf, durch welche die an jeder Elektrode vorgesehenen Ableitungsfahnen *e* gesteckt und sodann umgebogen und mit der Ableitungsplatte verlötet werden. Für jede mit mehreren Ableitungsfahnen versehene Elektrode ist eine Reihe solcher Schlitze vorgesehen.

Einbau von Sammlerelektroden in den Batteriebehälter unter Verwendung von Stützscheiben. — Charles Pollak in Pau, Frankreich. — D. R. P. 112113.

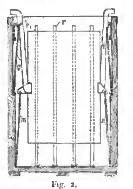


Fig. 2.

Zum Aufhängen der Elektroden dienen einerseits Nasen, welche am Elektrodenrand in der Mitte angebracht sind, und andererseits die von dieser Stelle gleichfalls abgehenden Ableitungsstreifen. Der Einbau erfolgt derart, dass die Elektroden gleicher Polarität mit dem Ableitungsstreifen auf einer oberen und mit der Nase auf der jener gegenüberliegenden unteren Stützscheibe liegen. Die Stützscheiben *g* und *n* tragen die eine, die Stützscheiben *i* und *m* die andere Elektrode. Die Glasröhren *r* isolieren die Elektroden von einander.

Vorrichtungen zum Füllen der Elektrodenplatten mit wirksamer Masse. — Carl Capelle und Emil Levermann in Hagen i. W. — D. R. P. 112114.

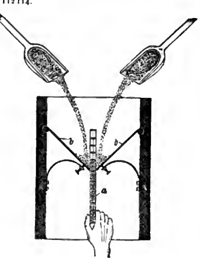


Fig. 3.

Die zu füllende Elektrode *a* wird zwischen den schräg stehenden Brettchen *b*, die gegen die Elektrode gepresst werden, hindurchgezogen, während gleichzeitig die Füllmasse dem zwischen Brettchen und Elektrode befindlichen keilförmigen Raum zugeführt wird.

Verfahren zur Gewinnung von Edelmetallen aus Erzen. — Frank Boulton Aspinall in Lee und Edouard Christopher Ekstromer in Clerkenwell. D. R. P. 112184.

Zunächst wird das trockene fein gepulverte Erz in bekannter Weise durch einen Luftstrom mit Quecksilberdampf vermischt, dann einem Sammler zugeführt, in welchem ein Zusammenschweissen der Amalgamkügelchen stattfindet, und endlich nach einem Windsichter geleitet, um den Mineralstaub vom Amalgam zu trennen.

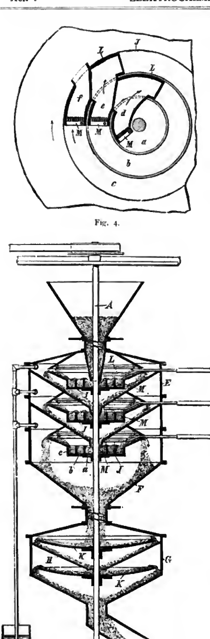


Fig. 4.

Fig. 5.

Zur Ausführung des Verfahrens dient ein Amalgamator E (Fig. 4), in welchem eine Anzahl rotierender, mit konzentrisch laufenden Rinnen a, b, c versehener Teller J (Fig. 5) über einander angeordnet sind. In diese greifen mit Düsen M zur Zuführung von Quecksilberdämpfen versehene Kammern d, e, f eines feststehenden Pfluges L ein, und zwar in der Weise, dass das Erz der Reihe nach durch die Kammern d, e, f und daher durch die Rinnen a, b, c hindurch, sowie über den Rand der Teller J langsam hinbewegt, in den Kammern d, e, f aber mit den aus den Düsen M tretenden Quecksilberdämpfen innig vermengt wird. Aus dem letzten Teller J fällt die ganze Masse in den Trichter F und von dort in den Sammler G.

Der Sammler G besteht aus einem cylindrischen Gefäss mit zwei, drei oder mehr trichterförmigen Scheidewänden H. In jedem der von diesen Scheidewänden gebildeten Abteil befindet sich ein Teller K, der auf der Welle A sitzt und sich infolgedessen mit beträchtlicher Geschwindigkeit dreht.

Das Quecksilber, welches, ehe es nach dem Sammler gelangt, in Gestalt von kleinen Kügelchen kondensiert worden ist, bildet, da es zusammen mit dem Erz durch die Centrifugalwirkung nach aussen geschleudert und sozusagen fortwährend auf den Tellern K gerollt wird, grosse Tropfen oder Kugeln von Amalgam, die sich immer mehr und mehr sammeln. Das auf diese Weise gesammelte Amalgam und Erz gelangt endlich zur Ausführung des dritten Arbeitsganges nach dem Abscheider oder Windsichter.

Verfahren zum Entfetten von Metallflächen. — Robert Weintraud in Offenbach a. M. — D. R. P. 112185.

Die Entfettung der Metalloberflächen wird dadurch bewirkt, dass Kalkmilch unter hohem Druck gegen die Metallflächen gespritzt wird.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder -blechen. — »Columbus«, Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 112186.

Das Verfahren besteht darin, dass man die beiden Elektroden horizontal, und zwar die Kathode über der Anode anordnet, und gleichzeitig die Kontakte, welche der Kathode den Strom zuführen, zu Elektromagneten ausbildet, die alsdann die Kathode über der am Boden liegenden Anode schwebend halten. Diese Magnete sind an den Fördergestellen aufgehängt, welche auf über dem Bade angebrachten Schienen laufen, so dass man mit Hilfe eines Drahtseiles in der Lage ist, die zu galvanisierenden Eisenplatten in gleichbleibender Entfernung von der Anode und mit gleichförmiger Geschwindigkeit kontinuierlich durch das Bad zu führen.

Verfahren zum Reinigen von Metall-Oberflächen auf elektrochemischem Wege. — Vereinigte Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft in Wien. — D. R. P. 112341.

Das Verfahren gründet sich auf die Elektrolyse einer Salzlösung, welche so beschaffen ist, dass ein Ion, zumeist das Anion, das als Anode eingehängte zu reinigende Metall oberflächlich angreift, und dabei ein lösliches Metallsalz der Säure des Elektrolytsalzes, in besonderen Fällen einer ähnlich sekundär gebildeten Säure entsteht. Gleichzeitig ist das Kathion des Elektrolytsalzes so zu wählen, dass dasselbe an der unangreifbaren Kathode sekundär ein lösliches Hydroxyd bilden muss.

Die beiden Ionenprodukte (Metallsalz und lösliches Hydroxyd) müssen dann bei der im Bade er-

folgenden Wechselsersetzung das von der Anode abgebeizte Metall als unlöslichen Niederschlag (Schlamm) fällen, welcher dann durch Klär- und Filtrieranlagen beliebiger bekannter Einrichtung als Nebenprodukt leicht gewonnen werden kann.

Gleichzeitig wird aber, und darin besteht das Wesen der Erfindung, der ursprüngliche Elektrolyt zurückgebildet, oder in besonderen Fällen (bei Nitraten, Chloriden u. s. w.) ein dem ursprünglichen Elektrolyten insofern gleichwertiges Salz, als bei dessen neuerlicher Zersetzung der kontinuierliche Vorgang des Angriffes der Anode durch das Anion unter Bildung eines löslichen und durch das Kathionprodukt wieder fällbaren Salzes keine Störung erleidet.

Dieses Verfahren gilt für Eisen, Kupfer und ähnliche Metalle. Bei Metallen, welche besser durch das Kathionprodukt gereinigt werden, erfolgt der Vorgang umgekehrt bei unangreifbarer Anode, wie bei Zink, Aluminium und ähnlichen Metallen.

Vorrichtung zur Sterilisierung von Flüssigkeiten mittelst Elektrizität. — Louis Gathmann in Washington. — D. R. P. 112714.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zum Sterilisieren von Flüssigkeiten durch den elektrischen Strom. Sie besteht aus einem senkrecht in der Leitung angeordneten Gehäuse, in dessen oberem und unterem Ende senkrecht gegen einander verstellbare Elektroden derart angebracht sind, dass ihre Auswechselung ohne Abstellung des Wassers ermöglicht ist.

ALLGEMEINES.

Grossherzogliche Technische Hochschule zu Darmstadt. Verzeichnis der Vorlesungen und Uebungen über Chemie, einschliesslich Elektrochemie und Pharmacie, im Sommersemester 1901. Beginn des Sommersemesters am 23. April 1901.

Elemente der anorganischen Chemie, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel, 6 Std. — Elemente der organischen und Agrikultur-Chemie, derselbe, 3 Std. — Theerfarbstoffe, Prof. Dr. Finger, 4 Std. — Einführung in die organisch-chemische Tageslitteratur, derselbe, 2 Std. — Praktikum im Farbstofflaboratorium, derselbe. — Chemisches Praktikum, Geh. Hofrat Prof. Dr. Staedel in Gemeinschaft mit Prof. Dr. Finger, Prof. Dr. Kolb, Dr. Heyl und Dr. Keppeler*). — Analytische Chemie I, Prof. Dr. Kolb, 2 Std. — Methoden der organischen Analyse, derselbe, 2 Std. — Colloquium über anorganische Chemie, derselbe, 1 Std. — Pharmaceutische Chemie, Privatdozent Dr. Heyl, 2 Std. — Ausmittelung der Gifte, derselbe, 1 Std. — Elektrochemie, Prof. Dr. Dieffenbach, 2 Std. — Chemische Technologie, derselbe, 2 Std. — Metallurgie, derselbe, 2 Std. — Elektrochemisches Colloquium, Prof. Dr. Dieffenbach in Gemeinschaft mit Dr. Neumann, 1 Std. — Chemisches Praktikum für Elektrochemiker, dieselben*). — Elektrochemisches Praktikum, dieselben*). — Chemisch-technisches Praktikum, dieselben*). — Die Nutzmetalle, Privatdozent Dr. Neumann, 1 Std. — Elektroanalyse, derselbe, 1 St. — Physikalische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Rudolphi, 2 Std. — Theoretische Chemie, Teil II, Privatdozent Dr. Vaubel, 2—3 Std. — Chemisch-technische Untersuchung der Nahrungsmittel, Genussmittel und Gebrauchsgegenstände, Privatdozent Dr. Sonne, 1 Std. — Chemisch-technisches Colloquium, derselbe, 1 Std. — Untersuchen von Nahrungsmitteln, Genussmitteln und Gebrauchsgegenständen, Dr. Weller, 8 St. — Anleitung zu den mikroskopischen und bakteriologischen Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln, Obermedizinalrat Kransser und Dr. Weller, 4 Std. — Mineralogisches und geologisches Praktikum, Geh. Oberbergrat Prof. Dr. Lepsius, 2 Std. — Pharmakognosie, Obermedizinalrat Kransser, 1 Std. Vortrag 1 Std. Uebung.

*) Das Laboratorium ist an allen Wochentagen (ausgenommen Samstag) vormittags 8—12 und nachmittags 2—5 Uhr geöffnet.

Ueber ein Surrogat für Asbest. Von Hugo Borntraeger, Hannover. Bekanntlich befindet sich fast der ganze Asbesthandel in amerikanischen, russischen und italienischen Händen. Betrachten wir die wichtigeren Sorten näher, so sind alle verschieden. Der kanadische ist feinfaserig und wird zumeist für Asbestgewebe verwandt; der sibirische ist grau und dient speziell zum Filtrieren. Der beste ist und bleibt der italienische, welcher in grossen Platten langfaserig und silberglänzend vorkommt und speziell zu Dampfpackungen verwendet wird. Die Asbest-Vorräte können aber auch einmal erschöpft werden, wie auch Fälle eintreten können, dass durch Kriege oder Abnahme der Fundstätten eine hohe Preissteigerung erfolgen kann, resp. die Zufuhr eventuell ganz ausbleibt. Es ist deshalb wichtig, schon jetzt auf ein Surrogat hinzuweisen, das ich etwas näher beschreiben will. Bekanntlich ist das Asbest im wesentlichen weiter nichts als krystallisierte kieselsaure Magnesia und zwar in Prozenten: 42,8 Magnesia, 44,3 Kieselsäure und 12,9 Wasser. Dieser Körper enthält auf 1 Magnesia ca. 1 Kieselsäure. Man kann nun einen ganz ähnlichen Körper auf chemischem Wege darstellen, indem man nämlich Magnesiasalze mit Wasserglas-Lösung fällt. Operiert man z. B. mit Bittersalz und gewöhnlichem Natronwasserglas von 37° Bé, so erhält man aus 100 kg wasserfreiem Bittersalz und 300 kg Natronwasserglas von 37° Bé ca. 120 kg Magnesiasilicat nach dem Trocknen und Calcinieren, worin auf 1 Magnesia 4 Kieselsäure kommen. Will man nun ein dem Asbest entsprechendes Produkt haben, so muss man in dem Wasserglase entweder 1 Kieselsäure oder 2 Kieselsäure an Natron binden, indem man das Wasserglas vor dem Fällen mit der äquivalenten Menge Natronlauge versieht. Da nun Bittersalz sehr teuer ist, empfehle ich folgendes Verfahren, nach dem auch die sogenannten Meissener Normal-Farbkörper hergestellt werden. Man löst 100 kg calc. Kieserit aus Stassfurt, ein Abraumsalz der Kahli-Industrie, in ca. 400 kg Wasser heiss auf und fällt diese Lösung nach dem Klären und Abgiessen in einem reinen Bottich mit 300 kg Wasserglas von 37 Bé unter gutem Umrühren aus und lässt absetzen, sieht ab, dekantiert 2mal mit heissem Wasser und filtriert dann den gelatinösen Niederschlag von Magnesiasilicat durch Filterpressen. Alsdann bringt man ihn nass in einen Calcinierofen aus Chamotte-Tafeln mit Unter- oder Oberfeuer (Unterfeuer ist besser wegen etwaigem Verlust durch Stauben) und erhitzt zum staubigen Trocknen. Ich baue solche Oefen in der Regel 3 m lang, 1 m breit, 0,4 m hoch. Derselbe fasst ca. 100 kg trockenes Magnesiasilicat. Das Rosten dauert ca. 12 Stunden, alsdann sieht man aus, lässt erkalten und

mahlt noch ganz fein auf dem Kollergang. Das so hergestellte Produkt ist federleicht, staubfein und schneeweiss, dabei völlig unverbrennlich. Will man daraus künstlichen Asbest herstellen, so mischt man 2 Teile dieses Pulvers mit 1 Teil Pappe oder ausgelaugter Torffaser (nach dem Borntrueger'schen Verfahren von der Humussäure befreit) mit Wasser zusammen und trocknet diesen Brei unter gelindem Pressen. Diese Dichtungsmasse leistet vorzügliche Dienste und ist ein sehr gutes Surrogat für Asbest, dabei stellt sich der Preis noch etwas niedriger. (Gummi-Zeitung.)

Der Mineralreichtum der Erde. Die vom englischen Auswärtigen Amt offiziell herausgegebene Statistik über den Mineralreichtum der Erde enthält nicht nur für den Minenexperten, sondern auch für weitere Kreise gar manches von bedeutendem Interesse. So mag man wohl staunen, wenn man erfährt, dass die Zahl der in den Weltgruben und Minen beschäftigten Arbeiter fast gleich der Bevölkerung Londons ist, nämlich 4 355 204, wovon in Grossbritannien 875 603 beschäftigt sind. Letztere Zahl wird fast verdoppelt, wenn man auch die Kolonien hinzuzählt; in Ceylon allein sind 310 210 Grubenarbeiter, in Indien 310 888. Nach Grossbritannien kommen der Reihe nach: 1. Deutschland mit 498 569, 2. die Vereinigten Staaten mit 444 578, 3. Ceylon und Indien (s. o.), 4. Frankreich mit 292 821, 5. Russland mit 239 434, 6. Oesterreich-Ungarn mit 219 277, 7. Belgien mit 160 150 und 8. Japan mit 118 577 Arbeitern.

Allerdings stehen die finanziellen Ergebnisse der Grubenarbeit in keinem direkten Verhältnis zu der Zahl der Arbeiter, was auch selbstverständlich ist, wenn man bedenkt, dass die »schwarzen« Diamanten Newcastle's z. B. nicht dem Werte nach der weissen Sorte von Kimberley gleichstehen, obwohl die eigentliche industrielle Bedeutung der ersteren dennoch weit grösser ist. In Kimberley bringt der Durchschnittsarbeiter jährlich Diamanten im Werte von 336 £ zu Tageslicht, dagegen bemüht sich sein in den englischen Steinkohlen wühlender Kollege, um für 85 £ Brennmaterial an die Oberfläche zu schaffen. Am merkwürdigsten gestaltet sich aber der Vergleich zwischen Ceylon, wo 300 000 Arbeiter jährlich für 2 000 000 £ Plumbago produzieren und der Cape Colony, 17 065 Mann Mineralien (8/9 Diamanten) im Werte von 4 610 587 £ aus der Erde gewinnen.

Nach dem letzten offiziellen Berichte ist die Erzeugung von Mineralien in Grossbritannien gleich 77 415 063 £, inklusive Steinkohlen (64 119 382 £) und Eiseners (3 500 000 £). In den Vereinigten Staaten 143 453 468 £ (Steinkohlen 41 000 000 £, Eiseners 24 000 000 £, Petroleum 9 000 000 £). Wenn man dagegen die mineralische Erzeugung pro Kopf der Bevölkerung berechnet, so gestaltet sich das Verhältnis weniger günstig für das letztere Land, nämlich 40 s gegen 39 s für England. Dieser kleine Ueberschuss ist lediglich der Gewinnung von Gold und Silber zuzuschreiben, welche Edelmetalle jenseits des Oceans auf 27 000 000 £ berechnet werden. Was die kontinentalen Nationen betrifft, so steht Belgien allein fast auf der gleichen Stufe wie England. Deutschland erzeugt pro Kopf für 18 s 6 d, Frankreich 13 s, Oesterreich-Ungarn 9 s, Spanien 7 s und Russland bloss 4 s 6 d. In Chile steigt, infolge der relativ kleinen Bevölkerung und der enormen Nitrate-Industrie, die Erzeugung pro Kopf auf 50 s, obwohl die sonstigen wirtschaftlichen Verhältnisse jenes Landes viel zu wünschen übrig lassen.

Der Gesamtwert (im letzten offiziellen Jahre) der in den verschiedenen Hauptländern gewonnenen Mineralien ist wie folgt:

Vereinigte Staaten	143 453 468 £
Grossbritannien	77 415 063 „
Deutschland (haupts. Braunkohle, Eisen und Kupfer)	48 755 595 „
Russland (zum grössten Teil Petroleum)	29 749 243 „
Frankreich	25 024 240 „
Belgien	11 909 344 „
Oesterreich-Ungarn	11 400 000 „
Transvaal	16 955 000 „
Australien	18 000 000 „
Kanada	10 000 000 „

Die Kohlenausbeute der Welt beträgt 663 820 472 To., wovon 2/3 in England und Amerika und 1/5 in Deutschland gefördert werden. Die drei genannten Länder produzieren also mehr als 80 % der Gesamt-Quantität.

Eisen: Weltausbeute 34 076 733 To. Gewonnen an einheimischen Erzen in den Vereinigten Staaten 12 000 000 To., in Grossbritannien 5 000 000, Spanien 3 958 376, Deutschland 3 795 046, Frankreich 1 679 300.

Gesamt-Erzeugung von anderen Metallen u. s. w.:

Kupfer	(metrisch) To.	441 869
Gold	„ „	449
Blei	„ „	789 983
Silber	„ „	5 695
Zinn	„ „	77 533
Zink	„ „	470 994
Petroleum	„ „	15 771 631
Kochsalz	„ „	11 353 173

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Erdmann-Königs Grundriss der Allgemeinen Warenkunde. Unter Berücksichtigung der Mikroskopie und Technologie. Für Handelsschulen und gewerbliche Lehranstalten, sowie zum Selbstunterrichte entworfen und fortgesetzt von Prof. Dr. Otto Linné Erdmann und Chr. Rud. König. Dreizehnte vollständig neu bearbeitete Auflage von **Prof. Eduard Hanausek**, k. k. Schulrat, Vorstand des Laboratoriums für Warenkunde an der Wiener Handels-Akademie. Mit 270 Abbildungen. Leipzig 1901. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Preis M. 9.—, geb. M. 10.—.

Obschon Erdmann-Königs Warenkunde seit langen Jahren als gediegenes Lehrbuch bekannt ist, hat die jetzt erschienene 13. Auflage dennoch Anspruch auf eine besondere empfehlende Anzeige, da sie eine vollständig neue Bearbeitung gefunden hat. Prof. Ed. Hanausek von der Wiener Handels-Akademie, der nach dem Tode Prof. Königs die Umarbeitung zielbewusst leitete, hat es verstanden, den bewährten Grundsätzen treu zu bleiben und doch das Buch den Fortschritten in der Technik entsprechend so umzugestalten, dass es allen modernen Ansprüchen wiederum in vollem Masse entspricht.

Das Buch begnügt sich nicht, wie manche »Warenkunden«, mit der Aufzählung einer grösseren Menge von Rohstoffen und Fabrikaten, sondern behandelt auch deren Gewinnung und Verarbeitung in chemisch- wie mechanisch-technischer Hinsicht in gedrängter, aber doch so umfassender Weise, dass es für die wichtigsten Handelsartikel die Benutzung besonderer Lehrbücher

der chemischen und mechanischen Technologie entbehrlich macht, soweit es sich nicht um ganz eingehende Fachstudien handelt.

Neben dieser technischen und naturwissenschaftlichen Seite ist aber auch die Statistik der Erzeugung und des Verbrauchs, der Ein- und Ausfuhr, der Wertschwankungen und vieles andere von allgemeinem Interesse sorgfältig mitgeteilt und alles, sowohl das Technische als Statistische, einheitlich dem Stand der Gegenwart gemäss behandelt.

Auch unseren engeren Fachgenossen wird das Werk ein wertvolles Hand- und Nachschlagebuch sein.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand, Handbuch der chemischen Technologie. 4. bez. 15. umgearbeitete Auflage. 1. Bd. Unorganischer Teil. Mit 607 Abbildungen. Leipzig 1900. Verlag von Otto Wigand. Preis M. 12.

Wir können zu unserer Freude konstatieren, dass bei der Bearbeitung der neuen Auflage dieses so rühmlich bekannten Werkes unser spezielles Fachgebiet, die Elektrochemie, eine ganz besonders sorgfältige Berücksichtigung erfahren hat. Wir finden die Fortschritte derselben unter Zugrundelegung der neuesten Litteratur ausführlich dargestellt, wobei in der Wiedergabe des Stoffes ausserdem noch eine Erleichterung des Studiums durch zahlreiche Illustrationen mit grossem Erfolge durchgeführt ist. Die Litteratur ist überall möglichst vollständig angegeben, so dass das Werk ein selten vollständiges Kompendium darstellt. Auch die nicht die Elektrochemie betreffenden Kapitel sind in der altbewährten Weise bearbeitet, in den Fortschritten der Neuzeit entsprechend ergänzt.

Schoop, Dr. P. Elektrische Bleichereien. Mit 21 Abbildungen. Sammlung elektrotechnischer Vorträge. Herausgegeben von Dr. Ernst Voit. 2. Band. 6 Heft. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1900.

Behrens, H. Professor an der Polytechnischen Schule in Delft. **Mikrochemische Technik.** Hamburg und Leipzig. 1900. Verlag von Leopold Voss. Preis M. 2.—.

Das neueste Werk des auf dem Gebiete der Mikrochemie rühmlichst bekannten Herrn Verfassers enthält in klarer Darstellung alle Handgriffe, Operationen u.s.w. der mikrochemischen Technik die jedem, der sich mit derartigen Arbeiten beschäftigt, willkommen sein wird.

Förster, Fritz, Oberingenieur. **Dynamoelektrische Maschinen und Akkumulatoren.** I. Band. Mit 60 in den Text gedruckten Figuren. Berlin 1900. Louis Markus, Verlagsbuchhandlung. Preis M. 4.50.

Ein leicht verständlich geschriebenes Werkchen, das sich insbesondere für solche eignen dürfte, die rasch einen Ueberblick über das behandelte Gebiet gewinnen wollen.

Rudolphi, Dr Max. Die Bedeutung der physikalischen Chemie für den Schulunterricht. Gottingen 1900. Verlag von Vandenhock & Ruprecht. Preis 60 Pf.

Holland, A. La Théorie des Ions et l'Electrolyse. I. Vol. in-8° carré de 165 pages et 12 figures. Paris 1900. Verlag von Georges Carré et C. Naud. Preis gebunden 5 Fs.

Nernst, Prof. Dr. W. und **Borchers, Dr. W. Jahrbuch für Elektrochemie.** Berichte über die Fortschritte des Jahres 1899. VI. Jahrgang. Halle a/S. 1900. Verlag von Wilhelm Knapp. Preis M. 20.—.

Das Werk hat die alten Vorzüge, die wir bereits in unseren früheren Besprechungen hervorgehoben haben, aber auch die alten Fehler, über die wir uns ebenfalls bereits früher hinreichend ausgesprochen haben. (S. Jahrgang II. S. 167, III. S. 140, IV. S. 184, V. S. 156.) Wir haben demnach auch diesmal nichts hinzuzufügen, denn es gilt noch jedes Wort, das wir damals, insbesondere auch über die »Empfehlenswerten Veröffentlichungen«, über die Behandlung der Gegner u.s.w. gesagt haben. Interessant ist in letzterer Hinsicht, dass auf S. 18 noch speziell darauf hingewiesen wird, dass ein Herr, der über Theorien der Elektrolyse allerdings von einem Standpunkte aus schrieb, die den Ansichten des Herrn Verfassers konträr ist, auch ein Werk über das »Geschlechtsleben der Schnecken« verfasst hat!! Man sieht, es ist genau der alte Ton, den wir auch schon früher genügsam kennzeichneten. Besonders wertvoll sind in dem Werke die Zusammenstellungen der Patente für jeden Abschnitt, die ein sehr brauchbares Material darstellen. Die Ausstattung ist ebenfalls wie in den Vorjahren vorzüglich.

Biedermann, Dr. Rudolf. Chemiker-Kalender 1901. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenleute u.s.w. Zweiundzwanzigster Jahrgang. Mit einer Beilage. Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis M. 4. In Leder geb. M. 4.50.

Die neue Auflage ist in mancher Hinsicht erweitert, insbesondere in dem Kapitel »Technisch-chemische Untersuchungen« den metallurgischen Prüfungsmethoden eine erhebliche Erweiterung zu Teil geworden. Auch die neue Tabelle über Schwefelsäure und Alaun, sowie die Zusammenstellung wichtiger Naphthalin-Derivate sind noch besonders hervorzuheben.

Weinstein, Dr. B., Kaiserlicher Regierungsrat und Universitäts-Professor. **Die Erdströme im deutschen Reichstelegraphengebiet** und ihr Zusammenhang mit den erdmagnetischen Erscheinungen. Auf Veranlassung und mit Unterstützung des Reichspostamts sowie mit Unterstützung der Königlich preussischen Akademie der Wissenschaften, im Auftrage des Erdstrom-Komités des elektrotechnischen Vereins bearbeitet und herausgegeben. Mit einem Atlas, enthaltend 19 lithographierte Tafeln. Braunschweig 1900. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. 4.—.

Die vorliegende Veröffentlichung, welche eines der interessantesten und aktuellsten Gebiete behandelt, dürfte, umsomehr, da sie sich auf reichhaltiges und aus besten Quellen stammendes Material stützt, mit Recht das Interesse der weitesten Kreise erregen, und wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser auf dieselbe aufmerksam zu machen.

Bezold, Wilhelm von. Theoretische Betrachtungen über die Ergebnisse der wissenschaftlichen Luftfahrten des Vereins zur Förderung der Luftschiffahrt in Berlin. Mit 17 in den Text eingedruckten Abbildungen. Braunschweig 1900 Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis M. 1.—

Erdmann, Prof. Dr. H. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. Mit 287 Abbildungen, einer Rechentafel u. sechsfarbigen Tafeln. Braunschweig 1900. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis in Leinen geb. M. 15.—, in Halbfranz geb. M. 16.—.

Von dem üblichen Schema, nach welchem eine grosse Anzahl von Lehrbüchern der Chemie verfasst sind, weicht das vorliegende in wohltuender Weise ab. Es stellt sich insofern von vornherein auf eine höhere Stufe, als es sich nicht damit begnügt, lediglich Thatsachen aneinanderzureihen. Es fesselt vielmehr durch die interessante Art der Darstellung des Stoffes einerseits das Interesse des Lesers vom ersten bis zum letzten Buchstaben; andrerseits sind die Ausführungen

stets so gehalten, dass der Lesende zu immerwährender Gedankenarbeit angehalten wird, so dass er die behandelte Materie kritisch zu betrachten und dadurch am besten zu beherrschen lernt. Bei jedem einzelnen der behandelten Stoffe ist neben dem Vorkommen, der Darstellung und den Eigenschaften auch auf die Geschichte, auf die chemische Technik, auf die Experimente mit demselben, auf die analytischen Verhältnisse und auf sonstige interessante und wissenswerte Thatsachen ganz besonders eingegangen. Es bietet somit das Werk eine solche Fülle des Wissenswerten, wie man es selten je findet. Dabei zeichnet sich die Diktion durch Klarheit and die Schilderung durch Schönheit aus; die Ausstattung ist sehr gediegen und der Preis im Verhältnis zum Gebotenen ein mässiger — kurzum, es liegt hier ein Werk vor, dass man gern und freudig und mit gutem Gewisen jedermann empfehlen kann und das eine wertvolle Bereicherung der Bibliothek eines jeden Fachgenossen bilden wird.

Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 39. Jahrgang. 1900. Erstes Halbjahr. Erste Hälfte. Berlin 1900. R. Gaertners Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder.

Schmidt - Hennigker, Fr. Elektrotechnikers Litterarisches Auskunftsbuch. Die Litteratur der Elektrotechnik, Elektrizität, Elektrochemie, des Magnetismus, der Telegraphie, Telephonie, Blitzschutzvorrichtung, Röntgenstrahlen, sowie der Karbid- u. Acetylen-Industrie der Jahre 1884—1900 (geschlossen am 1. Okt. 1900). Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leinar. Preis 85 Pf.

Die neue Auflage — es ist die sechste — ist ergänzt und mit grossem Fleiss und grosser Sorgfalt durchgearbeitet worden, so dass sie einen sehr vollständigen und zuverlässigen Führer durch das grosse Gebiet der elektrotechnischen Litteratur darstellt.

Ludwig, Dr. Anton. Taschenbuch für den Acetylen-Techniker 1901. Ein praktischer Leitfaden für Fabrikanten und Installateure von Acetylen-Apparaten, Besitzer, Leiter und Beamte von Acetylen-Anlagen u. Karbidwerken nebst Adressbuch der Karbid- u. Acetylen-Industrie. Zweiter Jahrgang. Berlin, Verlag von S. Calvary & Co. Preis M. 3,—.

Das in seiner neuen Auflage zu stattlichem Umfange angewachsene Werkchen stellt ein gutes Kompendium alles Wissenswerten über das Acetylen dar, welches wir allen Interessenten aufs beste empfehlen.

Elektrotechnikers Notizkalender. Sechster Jahrgang. 1900/1901. Preis M. 1.50. Leipzig, Verlagsbuchhandlung Schulze & Co., Lange Strasse 28.

GESCHÄFTLICHES.

Die Westinghouse Elektrizitäts-Aktiengesellschaft teilt uns mit, dass sie hierselbat eine Gesellschaft unter der Firma Westinghouse Elektrizitäts-Aktiengesellschaft errichtet hat.

Zweck der Gesellschaft ist die Lieferung von elektrischen Maschinen und Apparaten für Elektrizitäts-Anlagen jeder Art und jeden Umfanges.

Sie führen selbstverständlich auch komplette Anlagen für elektrische Beleuchtung, elektrische Kraftübertragung, ferner elektrische Strassen-, Klein- und Vollbahnen sowie elektrochemische und Anlagen für Elektrolyse aus.

Durch Beschluss der Generalversammlung sind die beiden Aktiengesellschaften **S. Bergmann & Co.**, Aktiengesellschaft, Fabrik für Isolier-Leitungsrohre und Spezial-Installations-Artikel für elektrische Anlagen, und Bergmann-Elektromotoren- und Dynamo-Werke, Aktiengesellschaft mit einander fusioniert worden. Die Fortführung der durch die Fusion verschmolzenen Bergmann-Unternehmungen geschieht unter der neuen Firma Bergmann-Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft, doch tritt ausser dieser Firmenänderung keinerlei Aenderung in der Geschäftsführung ein, indem für die Leitung des Gesamtunternehmens die gleichen Persönlichkeiten an der Spitze stehen, welche bisher die Geschäfte der beiden fusionierten Aktiengesellschaften führten. Alle Geschäfte der fusionierten Gesellschaften werden auch fernerhin getrennt behandelt und diejenigen der früheren Firma S. Bergmann & Co., Aktiengesellschaft, Fabrik für Isolir-Leitungsrohre und Spezial-Installations-Artikel für elektrische Anlagen, mit der neuen Firma Bergmann-Elektrizitätswerke, Aktiengesellschaft und dem Zusatz »Abteilung J (Installationsmaterial)« Hennigsdorferstr. 33—35, dagegen die Geschäfte der früheren Firma Bergmann-Elektromotoren- u. Dynamowerke, Aktiengesellschaft mit dem Zusatz »Abteilung M (Maschinenabteilung)«, Oudenarderstr. 23—32 bezeichnet, dieselben sind auch von einander gesondert zu adressieren.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21 f. B. 27 067. Elektrische Bogenlampe mit mehreren Kohlenpaaren; Zus. z. Anm. B. 26 626. — Curt Börner, Berlin, Brückenstr. 10.

Kl. 21 f. A. 6988. Einrichtung zum Betriebe von Nernst-Lampen. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21 f. B. 25 933. Bogenlampe. Hugo Bremer, Neheim a. R.

Kl. 21f. Sch. 15 912. Einrichtung zur selbstthätigen Ausschaltung des Heizkörpers bei Glühlampen mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Ernest Schattner u. J. William Harmer, Norwich, Engl.; Vertr.: Arthur Baermann, Berlin, Karlst. 40.

Kl. 21f. B. 26 626. Elektrische Bogenlampe mit mehreren Kohlenpaaren. — Curt Börner, Berlin, Brückenst. 10.

Kl. 21a. F. 12 802. Verfahren zur Verstärkung von telephonisch oder phonographisch aufgenommenen Gesprächen. — S. Lemvig Fog, Kopenhagen, Stockholmsgade 43; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21a. P. 11 511. Verfahren zum Empfangen und zur verstärkten Wiedergabe von Nachrichten, Signalen o. dgl.; Zus. z. P. 109 569. — Valdemar Poulsen, Kopenhagen; Vertr.: Hugo Pataky u. Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21a. W. 15 812. Vorrichtung zur selbstthätigen telegraphischen Uebermittlung von Nachrichten. — Ludwig Wojniewicz, Krivoi-Rog, Russl.; Vertr.: C. v. Ossowski, Berlin, Potsdamerstr. 3.

Kl. 21d. C. 8674. Einrichtung zur Erzeugung einer erhöhten, aber nur kurze Zeit dauernden Arbeitsleistung, mit Hilfe einer verhältnismässig schwachen Elektrizitätsquelle. — Ansel de Castro u. Henry W. Schlomann, New-York; Vertr.: Paul Brögelmann, Berlin, Leipzigerstr. 26.

Kl. 40a. S. 13 228. Zinkgewinnungsofen mit getrenntem Schmelz- und Reduktionsraum. — Amédée Séhillot, Paris; Vertr.: Max Schöning, Berlin, Lindenstr. 11.

Kl. 48a. F. 12 566. Mit einem anderen Metall überzogener Draht aus Kupfer oder anderem wertvollen Metall. — Felten & Guilleaume, Carlswerk-Akt.-Gesellsch., Mülheim a. Rh.

Erteilungen.

Kl. 12k. 115 462. Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Seeschlick. — Deutsche Ammoniakwerke, Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Köln a. Rh.

Kl. 12k. 115 725. Einrichtung zur gleichmässigen Erhitzung von Gasgemischen. — J. Mactear, London; Vertr.: Ottmar R. Schulz u. Franz Schwenterley, Berlin, Leipzigerstr. 131.

Kl. 12l. 115 677. Verfahren zur Reinigung von Salzsoole. — von Glenck, Kornmann & Cie., Schweizerhalle b. Basel; Vertr.: Carl Pieper, Heinrich Springmann u. Th. Stort, Berlin, Hindersinstr. 3.

Kl. 12p. 115 517. Verfahren zur Darstellung von Ψ-Tropin aus Tropinon durch elektrolytische Reduktion. — Firma E. Merck, Darmstadt, Mühlstr. 33.

Kl. 12o. 115 516. Verfahren zur Gewinnung von o-Chlorbenzaldehyd aus dem bei der Chlorierung des o-Nitrotoluols neben o-Nitrobenzylchlorid entstehenden o-Chlorbenzylchlorid. — Kalle & Co., Biebrich a. Rh.

Kl. 12n. 115 463. Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim.

Kl. 12n. 115 989. Verfahren zur Herstellung von Kupferoxydammoniaklösungen von hohem Kupfergehalt. — Dr. E. Bronnert, Niedermorschweiler i. E., Kr. Mülhausen, Dr. M. Fremery u. J. Urban, Oderbruch, Reg.-Bez. Aachen.

Kl. 12l. 115 988. Verfahren zur Darstellung von Kaliumbicarbonat. — Dr. M. Goldschmidt, Charlottenburg, Carmerstr. 1.

Kl. 21f. 115 792. Elektrische Glühlampe mit einem aus zwei parallel geschalteten Leitern bestehenden Glühkörper. — Ch. Petersen, Christiania; Vertr.: R. Deissler, J. Maemecke u. Fr. Deissler, Berlin, Luisenstr. 31a.

Kl. 21a. 115 706. Vorrichtung zum Schutze des beim Fernsprecher Beschäftigten vor zufällig in die Fernsprechleitung übertretenden hochgespannten Starkströmen. — Dr. J. Puluj, Prag; Vertr.: E. Wentscher, Berlin, Gleditschstr. 37.

Kl. 21f. 115 708. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen aus Bor oder Silicium. — A. Blondel, Paris; Vertr.: Carl Fr. Reichelt, Berlin, Luisenstr. 36.

Kl. 21f. 115 709. Elektrischer Glühkörper. — L. de Somzée, Brüssel; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstrasse 32.

Kl. 21f. 115 750. Einrichtung zum Halten des Ersatzfadens bei der Wiederherstellung ausgebrannter Glühlampen. — M. Dumont, Paris; Vertr.: Hans Heimann, Berlin, Neue Wilhelmstr. 13.

Kl. 21b. 115 680. Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary, St. Petersburg; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr 32.

Kl. 21b. 115 753. Galvanisches Element; Zus. z. Pat. 114 740. — Dr. C. Kaiser, Heidelberg.

Kl. 21f. 115 500. Lampe mit Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Zus. z. Pat. 114 241. — Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21b. 115 953. Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. Zus. z. Pat. 100 776. — A. Trihelhorn, Zürich; Vertr.: Dagobert Timar, Berlin, Luisenstr. 27/28.

Kl. 21c. 115 666. Schalter zur Regelung einer aus Sammlern gespeisten elektrischen Treibmaschine. — R. Belfield, London; Vertr.: Henry E. Schmidt, Berlin, Blücherstr. 10.

Kl. 40a. 115 746. Aus Portlandsement und einem Oxyd hergestelltes Diaphragma für die feurigflüssige Elektrolyse. — J. D. Darling u. Ch. L. Harrison, Philadelphia; Vertr.: E. Hoffmann, Berlin, Friedrichstr. 64.

Kl. 40a. 115 972. Verfahren zur Gewinnung bezw. Abscheidung von Zinkoxyd und Zinkcarbonat aus Ammoniumcarbonat und Ammoniak enthaltenden Zinklösungen. — G. Rigg, Swansea; Vertr.: C. Fehlert u. G. Loubier, Berlin, Dorotheenstr. 32.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 12h. 141 049. Elektrolytischer Wasserzersetzungs-Apparat mit in einiger Entfernung vom Boden angeordneten und in je eine oben hermetisch abgeschlossene, unter perforierte Glas- oder Kaolinröhre eingesetzten Elektroden aus Blei oder Stahl. M. U. Schoop, Köln a. Rh., Niederichstr. 6.

Kl. 21b. 140 948. Galvanisches Element mit besonderem Raum für chemische Präparate, in welchen ein von aussen kommendes Rohr zum Einfüllen von Flüssigkeit einmündet. Emil Schwarzfeld, Berlin Naunynstr. 52.

Kl. 21c. 140 424. Schutznetz für elektrische Hochspannungsleitungen, bei welchem die einzelnen Querdrähte an den umgebogenen Enden zwischen die Ringe der Längsdrähte eingeklemmt und zugedrückt werden. Heinrich Lianartz, Saaralben.

Kl. 21b. 140 595. Elektrode aus gewelltem Metallblech für galvanische Elemente. F. Walloch, Berlin, Kopenickerstr. 55.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 2. 1. Mai 1901.

GALVANISCHE BATTERIE MIT INNERER HEIZUNG.

Von *William Stepney Rawson.*

In galvanischen Batterien, bei welchen die Elektrizität durch die oxydierende Einwirkung eines geschmolzenen Salzes auf ein geschmolzenes Metall erzeugt wird, wurde zum Schmelzen des Salzes und des Metalles bisher im wesentlichen eine äussere Heizung benutzt, wobei eine teilweise innere Heizung nur nebenbei mit der Erzeugung des elektrischen Stromes infolge Oxydation der Kohle bezw. der Kohlenwasserstoffe auftrat (vergl. die deutsche Patentschrift 106231).

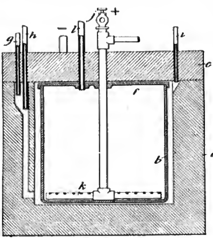


Fig. 6. Längsschnitt durch die Batterie.

Ferner besteht bei den bekannten Einrichtungen das teilweise dem Feuer ausgesetzte Batteriegefäss in der Regel aus Eisen, das ein guter Wärmeleiter ist. Abgesehen davon, dass hierdurch ein Verlust an Wärme durch Strahlung eintreten kann, lässt die Haltbarkeit dieses metallenen Batteriegefässes viel zu wünschen übrig.

Abhilfe nach beiden Richtungen hin lässt sich nun mit vollem Erfolge dadurch schaffen, dass man von der äusseren Heizung gänzlich Abstand nimmt und die Heizung des Elementes allein von innen durch Einblasen bezw. Verbrennen eines geeigneten Gemisches von Kohlenwasserstoffen oder kohlenwasserstoffhaltigen Gasen und Sauerstoff bezw. sauerstoffhaltigen Gasen bewirkt, wobei die Zufuhr bequem in solcher Weise geregelt werden kann, dass eine vollkommene Verbrennung des Sauerstoffes stattfindet, also keine oxydierende Einwirkung des letzteren auf das Metall eintreten kann. Bei leicht oxydierbaren Metallen, wie beispielsweise Blei, das für Elemente der in Rede stehenden Art in erster Linie in Betracht kommt, ist es zweckmässig, das kohlenwasserstoffhaltige Gas in einem entsprechenden Ueberschuss zuzuführen, was

sich durch passende Einstellung der betreffenden Regelungsorgane erreichen lässt. Die auf diese Weise innerhalb des Elementes erzeugte Wärme kann nun für die Stromerzeugung in vollem Umfange nutzbar gemacht werden, wenn das Batteriegefäss aus einem die Wärme schlecht leitenden Stoff hergestellt ist. Letzteres wird daher vorzugsweise aus Magnesiasteinen gefertigt,

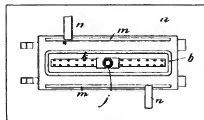


Fig. 7. Batterie von oben gesehen.

einem Stoffe, der bereits bei dem inneren Gefäss des durch die britische Patentschrift 15903 vom Jahre 1897 bekannt gewordenen Elementes verwendet worden ist. Von der innerhalb des Batteriegefässes erzeugten Hitze dringt demnach erheblich weniger nach aussen, als wenn dasselbe aus Eisen bestände, und es lässt sich die Brennstoffzufuhr fast genau dem Strombedarf anpassen, was gegenüber der äusseren Beheizung ebenfalls ein Vorzug ist.

Bei der in der Zeichnung dargestellten Form des verbesserten Elementes ist *a* das aus einem die Wärme und Elektrizität schlecht leitenden, strengflüssigen Stoff, z. B. Magnesiasteinen, hergestellte Batteriegefäss, das durch den aus demselben Stoft bestehenden Deckel *c* geschlossen ist und die poröse Magnesiazelle *b* enthält. Diese dient in bekannter Weise zur Aufnahme des Salzes und ist von der vom Gefäss *a* eingeschlossenen flüssigen Metallmasse, vorzugsweise geschmolzenem Blei, umgeben. In das Metall hinein tauchen eiserne Elektrodenplatten *m*, die oben Ableitungsstreifen *n* besitzen. In die Magnesiazelle *b* hinein ragt ein Rohr *j*, das unten seitliche, durchbrochene Ausläufer *k* besitzt. Durch *j* und *k* kann Sauerstoff bezw. Luft zur Regeneration des Salzes eingeblasen werden. Der Ueberschuss entweicht durch das Rohr *l*.

Durch den Deckel *c* hindurch gehen ferner die Röhren *g*, *h*, *i*, von denen *g* zur Einführung des kohlenwasserstoffhaltigen Gases oder Dampfes, *h* zur Einführung des sauerstoffhaltigen Gases oder Dampfes und

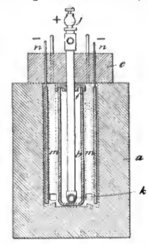


Fig. 8. Querschnitt durch die Batterie.

i zur Abführung der Verbrennungsprodukte dient. Die bei *g* und *h* entstehende Gebläseflamme giebt ihre Wärme an das zweckmässig bereits vorher geschmolzene bezw. geschmolzen eingefüllte Metall ab und hält durch Vermittelung dieses auch das Salz geschmolzen, so dass bei Schluss des Stromkreises die Stromerzeugung sofort einsetzt.

ÜBER EIN DIAGRAMM DER ERNIEDRIGUNG DER GEFRIERPUNKTE FÜR ELEKTROLYTE.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.*

Folgende Abhandlung beschreibt eine graphische Methode, die einen Ueberblick über die Kenntnisse gestattet, welche wir von der Beziehung der Erniedrigung des Ge-

frierpunktes zu dem Zustand der Ionisation in wässerigen Lösungen von Elektrolyten besitzen, und welche zeigt, dass das Studium eines solchen Diagramms viel zur Aufklärung folgender Fragen beiträgt.

1.[1]) Hat die Erniedrigung beständig einen gemeinsamen Wert für alle Elektrolyte, und wenn es der Fall ist, wie gross ist derselbe?

2. Welches ist der Zustand der Verbindung und welches die Art der Ionisation der in der Lösung befindlichen Elektrolyten?

Konstruktion und Eigenschaften des Diagramms.

Wenn eine ausserordentlich verdünnte Lösung einen Elektrolyten enthält, dessen Molekül, wie es in der Lösung besteht, p Aequivalente besitzt und sich in q freie Ionen auflöst und wenn d sein Ionisationskoeffizient und k seine Erniedrigungskonstante ist, so ist die äquivalente Erniedrigung

$$\delta = \frac{k}{p}\left(1 + a\,(q-1)\right).$$

Wenn wir daher ein Diagramm von Kurven mit Ionisationskoeffizienten als Ordinaten und mit äquivalenten Erniedrigungen als Abscissen zeichnen, so müssen die resultierenden Kurven bei äusserster Verdünnung ($a = 1$) die durch obige Gleichung dargestellten graden Linien berühren, vorausgesetzt, dass für k, p und q die geeigneten Werte eingesetzt werden. Diese graden Linien, die der Kürze halber Tangenten jener Kurven heissen mögen, können sofort in dem Diagramm gezeichnet werden, wenn man für k, p und q irgend welche zulässigen Werte annimmt. In dem beigegebenen Diagramm[2]) sind die gestrichelten Linien die Tangenten für die zu untersuchenden Elektrolyten bei verschiedenen Annahmen bezüglich der Beschaffenheit in der Lösung und der Art der Ionisation und für $k = 1.85$. Sie sind mit den Ziffern 1—2, 2—3 u. s. w. bezeichnet. Die erste Ziffer giebt die Anzahl der Aequivalente des Moleküls an, welche zum Bestehen in der Lösung angenommen worden ist, und die zweite die Anzahl der freien Ionen, in welche das Molekül sich auflösen soll. So ist 1—2 die Tangente für einen Elektrolyten wie NaCl unter der Annahme, dass es in der Lösung in einzelnen Molekülen besteht, von denen jedes daher ein Aequivalent besitzt und sich in zwei Ionen auflöst. Nimmt man eine Verbindung von doppelten Molekülen mit unveränderter Art der Ionisation an, so würde seine Tangente 2—4 sein, und sie wäre 2—2, wenn die doppelten Moleküle sich in Na und $NaCl_2$ auflösen sollen. Die Linie für H_2SO_4 würde 2—3 sein unter der Voraussetzung, dass ihre Moleküle sich nicht verbinden und so zwei Aequivalente haben, und dass sich jedes Molekül in 3 Ionen auflöst; die Linie 4—6 würde sich ergeben bei einer Verbindung von doppelten Molekülen, von denen jedes sich in 6 Ionen auflöst.

Die punktierten Linien sind die Tangenten für andere Werte von k, — 1.83, 1.84, 1.86, 1.87.

Die Kurve für irgend einen gegebenen Elektrolyten muss sich vom Durchschnittspunkt seiner Tangente mit der Linie $a = 1$ entfernen. Welches auch ihre Form sein mag, so sollen folgende theoretischen Erwägungen vorweggenommen werden: Die gleichwertige Erniedrigung in verdünnten Lösungen von Nicht-Elektrolyten ist proportional dem osmotischen Druck P und der Verdünnung V, welche dem Produkt aus dem Druck p und dem spezifischen Volumen v (bei Gasen) entspricht. Wenn p v in Bezug auf v abgesetzt wird, so ist die resultierende Kurve konvex gegen die v-Achse und geht im allgemeinen durch einen dem Minimum von p v entsprechenden Punkt. Wenn P V und daher die äquivalenten Erniedrigungen in Bezug auf V abgesetzt werden, könnte man Kurven von derselben allgemeinen Form erwarten. In einigen Fällen ist dies auch durch Experimente bestätigt worden. Da bei Gasen die Veränderlichkeit von p v der gegenseitigen Wirkung der Moleküle und ihres begrenzten Volumens zugeschrieben wird, so schreibt man bei Lösungen die Veränderlichkeit von P V ähnlichen störenden Einflüssen zu.

Infolge der Ionisation wird die Kurve eines Elektrolyten sich von derjenigen eines Nicht-Elektrolyten unterscheiden 1. wegen der Veränderung, welche in der Anzahl der freie Ionen einschliessenden Molekülen pro Volumeneinheit und 2. wegen der Veränderung, welche durch die vorher erwähnten störenden Einflüsse bewirkt wird. Die erste ist zweifellos die wichtigste, und ich werde für den vorliegenden Zweck die zweite vernachlässigen. Jetzt nimmt die Trennung mit der Verdünnung beständig zu. Wenn daher die Vereinigung der Moleküle nicht eintritt und wenn die Art der Ionisation sich nicht ändert, muss die äquivalente Erniedrigung durch die Trennung sich vergrössern in einem Verhältnis, welches mit der Verdünnung wächst. Die Aenderung, welche in der Kurve durch die Trennung und zu-

[1]) Ueber diese Frage siehe auch eine jüngst von der Royal Society of Canada mitgeteilte Arbeit, welche in ihren Transactions 1900 veröffentlicht worden.

[2]) Siehe die nächste Nummer dieser Zeitschrift.

nehmende Verdünnung eintritt, wird daher eine zur Achse der äquivalenten Erniedrigungen Parallele sein. Die resultierende Kurve wird daher gegen die Achse der Verdünnung konvex bleiben, sie wird aber weniger geeignet sein, das Minimum zu erreichen, als die Kurve eines Nicht-Elektrolyten.

Wenn wir jetzt die äquivalente Erniedrigung mit den Ionisationskoeffizienten in Verbindung bringen, anstatt mit der Verdünnung, so wird das Resultat dasselbe sein, als ob man die Verdünnungsordinaten der verschiedenen Punkte der eben erwähnten Kurve im Verhältnis der zunehmenden Verdünnung verkürzt hätte, wodurch die Kurve konvex bleibt, gegen eine Achse, welche vorher die Achse der Verdünnungen war, jetzt aber die Achse der Ionisationskoeffizienten ist.

Wenn daher in der Vereinigung der Moleküle oder in der Art der Ionisation keine Aenderung eintritt, muss die Kurve eines Elektrolyten im Diagramm am Durchschnitt ihrer Tangente tangential zu jener Linie abschweifen und, da die Verdünnung sich vermindert, nach rechts abbiegen, wobei sie möglicherweise durch einen Punkt des Minimums der äquivalenten Erniedrigung hindurchgeht. Wir können von einer solchen Kurve sprechen als der Normalkurve für die Art der Ionisation und für die Tangente, welche den gegebenen Bedingungen in Bezug auf Zusammensetzung in der Lösung entspricht.

Wenn die Art der Ionisation infolge der konstant bleibenden Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung sich ändert in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, und zwar in der Weise, dass die Moleküle sich im Durchschnitt in eine kleinere Anzahl von Ionen auflösen, so wird die äquivalente Erniedrigung sich rascher vermindern, als es sonst der Fall wäre. Die Krümmung der Kurve wird sich daher vermindern; sie kann auch möglicherweise Null werden und das Zeichen ändern, so dass die Kurve in Bezug auf die Achse der Ionisationskoeffizienten konkav wird und möglicherweise die Tangente durchschneiden kann. In einem solchen Falle wird sie vom Ausgangspunkte mit der Normalkurve der Tangente coincidieren, welche durch die Anfangsbedingungen in Bezug auf Vereinigung und Art der Ionisation bestimmt ist, und schliesslich auch mit der Normalkurve der Tangente, welche durch die Endbedingungen bestimmt ist; zwischen Anfang und Ende geht sie allmählich von der einen zur andern über.

Wenn die Vereinigung der Moleküle in doppelte oder vielfache Moleküle bei Verminderung der Verdünnung eintritt, wird, da die Art der Ionisation dieselbe bleibt, die äquivalente Erniedrigung sich schneller vollziehen als sonst, und die allgemeine Wirkung auf die Form der Kurve wird von derselben Art sein als unter den eben betrachteten Bedingungen. Die Normal-Kurven der durch die letzten Bedingungen bestimmten Tangenten werden aber in beiden Fällen ganz verschiedene sein.

Es folgt also daraus, dass wir durch die graphische Aufzeichnung der Kurven für die beobachtete Erniedrigung in Bezug auf den Ionisationskoeffizienten und durch das Einzeichnen der Tangenten fur verschiedene Werte der Erniedrigungs-Konstanten und bei verschiedenen Annahmen in Bezug auf Vereinigung und Art der Ionisationen im stande sind, mit geringerer oder grösserer Genauigkeit zu bestimmen, welches der Zustand der Vereinigung und der Art der Ionisation ist, welches die Tangenten sind, auf deren Schnittpunkte die Kurven hinauslaufen würden, wenn man bei äusserster Verdünnung Beobachtungen anstellen könnte, und ob die Werte der Erniedrigung konstant sind, welchen diese Linien entsprechen.

Gegebene Grössen für Bestimmung des Diagramms.

Um die experimentellen Kurven zu zeichnen, müssen wir entsprechende Werte der Erniedrigung und des Ionisationskoeffizienten für den Gefrierpunkt haben, was für die meisten Fälle bei 0° C. nahezu genügen würde. Die ersteren werden durch direkte Messung erhalten; die letzteren jedoch können nur indirekt aus Beobachtungen der Leitungsfähigkeit gemessen werden. Es ist natürlich nicht bekannt, wie genau die Ionisationskoeffizienten selbst während des Durchganges des Stromes auf diese Weise bestimmt werden können, oder wenn der Zustand der Ionisation während des Durchganges des Stromes als der gleiche betrachtet wird, wie derjenige, wenn der Strom nicht zirkuliert. Aber da gezeigt worden ist, dass elektrisch bestimmte Koeffizienten uns in den Stand setzen, innerhalb der Grenzen des Beobachtungsfehlers nicht nur die Leitungsfähigkeit und die Resultate der Elektrolysen[3]) von mässig verdunnten komplexen Lösungen vorherzusagen, sondern auch ihre Dichtigkeit, Viscosität und andere

[3]) Mac Gregor: Trans. Roy. Soc., Can. (2), 4, Sec. 3, 117, 1898.

nicht elektrische Eigenschaften[4]), so scheint es wahrscheinlich, dass für mässig verdünnte und sehr verdünnte Lösungen elektrisch bestimmte Koeffizienten annähernd genau sind, und zwar nicht nur für eine Lösung, welche vom Strom durchflossen wird, sondern ganz allgemein.

Leider sind nur wenig verwertbare Daten von Ionisationskoeffizienten vorhanden. Whetham[5]) hat jüngst einige höchst wertvolle Bestimmungen veröffentlicht, indem er die Leitungsfähigkeit von 0° von einer Reihe von sehr verdünnter Lösungen mass. Er fand dadurch das Verhältnis der äquivalenten Leitungsfähigkeit zum Maximum der äquivalenten Leitungsfähigkeit. Bei neutralen Salzen sind seine Koeffizienten von gutem Nutzen. Bei Sauren jedoch scheinen sie zu hoch zu sein. Denn das Maximum der äquivalenten Leitungsfähigkeit einer Säure ist wahrscheinlich niedriger als es der Fall wäre, wenn der störende Einfluss nicht vorhanden wäre, wodurch die Konzentrationskurve der äquivalenten Leitungsfähigkeit nicht nur einen Maximum-Punkt erreicht, sondern auch durch diesen hindurchgeht.

Archibald und Barnes[6]), welche in meinem Laboratorium arbeiten, massen die Leitungsfähigkeit bei 0° und 18° für eine Anzahl von verdünnten Lösungen, bei welchen das Verhältnis der zwei Leitungsfähigkeiten konstant wurde; und bei der Annahme, dass dieses Verhältnis auch bei äusserster Verdünnung dasselbe sein würde, berechneten sie die äquivalente Leitungsfähigkeit bei äusserster Verdünnung für 0° aus Kohlrausch's Werten für 18°. Sie wandten diese Methode nur an, weil die Verfahren nicht brauchbar waren, mit denen Beobachtungen bei äusserster Verdünnung gemacht werden konnten. Wenn das erwähnte Verhältnis bei zunehmender Verdünnung wirklich konstant wird, so ergiebt die Methode Koeffizienten mit zu niedrigen oder zu hohen Werten, je nachdem das Verhältnis bei mässigen Verdünnungen sich mit der Verdünnung vermindert oder vermehrt (bei KCl und K_2SO_4 fand man eine Zunahme). Wahrscheinlich wird es innerhalb der Grenze des Beobachtungsfehlers konstant werden, ehe es den konstanten Wert wirklich erreicht.

Und wenn es mit der Verdünnung geringen Schwankungen unterworfen ist, selbst wenn sich dieselben über den ganzen konstanten Wert erstrecken, kann man es als konstant ansehen, wenn es wirklich durch einen Maximum- oder Minimum-Punkt hindurchgeht.

Déguisne's[7]) Beobachtungen über die Veränderlichkeit der Leitungsfähigkeit bei einer Temperatur zwischen 2° und 34° C. haben mich durch die eben erwähnte Methode in den Stand gesetzt, in einigen Fällen rohe Bestimmungen der Ionisationskoeffizienten unter der Annahme vorzunehmen, dass die empirischen Konstanten bis zu 0° hinunter in Anwendung kamen. Bei Déguisne's Beobachtungen wird das Verhältnis der Leitungsfähigkeiten bei 0° und 18° allmählich kleiner bei Lösungen von 1000 Litern pro Gramm-Aequivalent, und zwischen dieser und 2000 geht es rasch abwärts. Da Beobachtungen bei grosser Verdünnung sehr schwierig auszuführen sind, habe ich die Ueberzeugung gewonnen, dass diese plötzlichen Veränderungen wahrscheinlich aus Beobachtungsfehlern herrühren. Ist dies nicht der Fall, so sind die Koeffizienten Déguisne's (für welche Déguisne selbst natürlich nicht verantwortlich gemacht werden kann) viel zu hoch.

In einigen Fällen habe ich aus den obigen Daten durch Extrapolation Koeffizienten erhalten, um brauchbare Daten für Erniedrigungen anzuwenden. In einigen Fällen habe ich Konzentrations-Kurven der Ionisations-Koeffizienten für 6° und 18° nebeneinander gezeichnet, wobei ich Werte für 18° aus Kohlrausch's Leitungsfähigkeiten verwandte, und ich habe dann die 0-Kurve über die Beobachtungsgrenze an der Hand der 18°-Kurve gezeichnet.

Ich habe alle zugänglichen Beobachtungen der Erniedrigung bei Elektrolyten angewandt, für welche Daten zur Bestimmung der Ionisationskoeffizienten bei 0° brauchbar sind, einschliesslich der Beobachtungen von Arrhenius[8]), Raoult[9]), Loomis[10]), Jones[11]), Abegg[12]), Wildermann[13]), Ponsot[14]),

[4]) Mac Gregor: Trans. N. S. Inst. Sci. 9, 219, 1896—97 und Phil. Mag. (5), 43, 46 u. 99, 1897; desgl. Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci. 9, 335, 1897—98 und Barnes: ebendaselbst, 10, 49 u. 113, 1899—1900.

[5]) Zeitsch. f. phys. Chemie. 33, 344. 1900.

[6]) Archibald: Trans. N. S. Inst. Sci., 10, 33, 1898—99. Barnes: ebendaselbst, 10, 49 u. 113, 1899—1900.

[7]) Temperatur-Koeffizienten des Leitvermögens sehr verdünnter Lösungen. Dissertation. Strassburg, 1895. Siehe auch Kohlrausch und Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, 1898.

[8]) Zeitsch. f. phys. Chemie, 2, 491, 1888.

[9]) Zeitsch. f. phys. Chemie, 2, 501, 1888 u. 27, 617, 1898.

[10]) Phys. Review, 1, 199 u. 274, 1893—94, 3, 270 1896 u. 4, 273, 1897.

[11]) Zeitsch. f. phys. Chemie, 11, 110 u. 529, 1893; u. 12, 623, 1893.

[12]) Zeitsch. f. phys. Chemie, 20, 207, 1896.

[13]) Zeitsch. f. phys. Chemie, 19, 233, 1896.

[14]) Recherches sur la Congélation des Solutions Aqueuses: Paris, Gauthier-Villars, 1896.

Archibald und Barnes[15]). Die von diesen Forschern angewandten Methoden sind den meisten wohl bekannt. Archibald und Barnes gebrauchten modifizierte Formen der Loomis'schen Methode. Die Beobachtungen von Arrhenius und einige von Raoult wurden gemacht, ehe wichtige Verbesserungen in Gefrierpunktsbestimmungen als notwendig erkannt wurden.

In Fällen, in welchen nur eine brauchbare Reihe von Beobachtungen zur Verfügung stand, habe ich die thatsächlichen Beobachtungen in das Diagramm eingezeichnet, obwohl die Kurven bisweilen ein wenig flach sind. In Fällen, in welchen zwei oder mehr Reihen zu Gebrauch standen, zeichnete ich zuerst die veränderlichen Beobachtungen und nachher die mittleren Kurven, indem ich alle Beobachtungen, so gut ich konnte, zur Darstellung brachte, dabei aber auf die jüngsten Beobachtungen grosseres Gewicht legte als auf die älteren Datums, ebenso auf längere Reihen von auf einander folgenden Beobachtungen als auf kurze Serien oder solche, welche mehrere Fehler aufweisen.

Die folgende Tabelle giebt die Daten an, welche in das Diagramm sowohl eingezeichnet, als auch nicht eingezeichnet sind, auf welch letztere jedoch weiter unten Bezug genommen ist. Die Tabelle umfasst die Konzentration in Gramm-Aequivalenten pro Liter, den Ionisationskoeffizienten bei 0° und die äquivalente Erniedrigung in Centigraden pro Gramm-Aequivalent in einem Liter Lösung. Die interpolierten Koeffizienten sind mit dem Index i und die extrapolierten mit e bezeichnet, während diejenigen der Beobachter deren Anfangsbuchstaben als Index tragen. Es bezeichnet also A, B, D, W Archibald, Barnes, Déguisne und Whetham. Unbedeutende Ziffern sind in Kursivschrift gedruckt.

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient at 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
	KCl. (Barnes.)	
.0001	.989	—
.0002	.986	—
.0005	.977	—
.001	.971	—
.005	.944	—
.010	.930	—
.03	.910	3.533
.05	.892	3.504

[15]) Loc. cit.

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
	KCl. (Barnes.) — Fortsetzung.	
.08	.871	3.470
.10	.862	3.458
.20	.832	3.398
.30	.819	3.390
.40	.804	3.372
	KCl. (Loomis.)	
.01	.943 i. B.	3.60
.02	.923 »	3.55
.03	.910 »	3.52
.035	.905 »	3.53
.05	.892 »	3.50
.1	.862 »	3.445
.2	.832 »	3.404
.4	.804 »	3.353
	KCl. (Jones.)	
.001	.992 i.W.	3.8*0*
.00299	.983 »	3.67*89*
.00499	.976 »	3.70*74*
.00698	.970 »	3.62*46*
.00897	.965 »	3.61*20*
.01095	.960 »	3.59*82*
.02	.944 »	3.575*0*
.04	.897 i. B.	3.532*5*
.0592	.885 »	3.5067
.078	.873 »	3.492*3*
.09646	.863 »	3.468*8*
.2	.832 »	3.43*00*
.28	.821 »	3.4107*1*
	KCl. (Raoult.)	
.01445	.953 i.W.	3.523
.02895	.933 »	3.561
.05825	.904 e. W.	3.478
.1168	.878 »	3.431
	KCl. (Abegg.)	
.00488	.976 i.W.	3.70
.00972	.962 »	3.63
.0118	.958 »	3.64
.0145	.953 »	3.63
.0193	.944 »	3.53
.0237	.917 i. B.	3.51
.0240	.917 »	3.49
.0286	.912 »	3.51
.0354	.904 »	3.50
.0469	.895 »	3.47
.0583	.887 »	3.45
.0697	.878 »	3.43

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisatinns-Kneffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
KCl. (Wildermann.)		
.009818	.943 i. B.	3.588
.009822	.943 »	3.583
.01954	.924 »	3.542
.03883	.900 »	3.515
.03884	.900 »	3.532
.07652	.873 »	3.461
.07668	.873 »	3.487
KCl. (Ponsot.)		
.0234	.915 i. B.	3.419
.0439	.896 »	3.417
.1468	.846 »	3.413
.1688	.840 »	3.406
.2344	.827 »	3.392
.2456	.825 »	3.375
.2472	.825 »	3.378
.2544	.824 »	3.377
NaCl. (Barnes.)		
.0001	.996	—
.0002	.991	—
.0005	.982	—
.001	.974	—
.005	.955	—
.010	.936	—
.03	.896	3.573
.05	.877	3.536
.08	.860	3.530
.10	.850	3.515
.20	.815	3.443
.30	.787	3.431
.40	.765	3.412
NaCl. (Loomis.)		
.01	.936 i. B.	3.674
.02	.916 »	3.597
.03	.896 »	3.560
.04	.886 »	3.541
.05	.878 »	3.531
.06	.870 »	3.529
.07	.864 »	3.510
.08	.860 »	3.501
.09	.855 »	3.494
.10	.850 »	3.484
.20	.815 »	3.439

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
NaCl. (Jones.)		
.001	.974 i. B.	3.7500
.002	.967 »	3.7500
.002999	.963 »	3.683
.004	.959 »	3.650
.004998	.955 »	3.681
.005995	.950 »	3.678
.06995	.947 »	3.631
.007985	.942 »	3.628
.008985	.939 »	3.628
.01	.936 »	3.605
.02	.915 »	3.578
.0298	.896 »	3.544
.0395	.887 »	3.538
.04955	.878 »	3.519
.05975	.870 »	3.507
.0697	.865 »	3.500
.0790	.861 »	3.492
.0882	.856 »	3.483
.0973	.851 »	3.477
.1063	.848 »	3.469
.15	.831 »	3.447
.1925	.818 »	3.418
.2329	.805 »	3.414
.300	.787 »	3.410
NaCl. Raoult.)		
.0300	.896 i. B.	3.656
.0584	.870 »	3.550
.1174	.843 »	3.473
.2370	.804 »	3.465
KCl. (Abegg.)		
.00241	.965 i. B.	3.91
.00478	.956 »	3.91
.00714	.945 »	3.84
.00948	.937 »	3.82
.01180	.931 »	3.70
.01410	.925 »	3.66
.0221	.906 »	3.56
.0439	.882 »	3.57
.0653	.867 »	3.55
.0871	.856 »	3.50
.1083	.847 »	3.47
NaCl. (Arrhenius.)		
.0467	.879 i. B.	3.79
.117	.843 »	3.64
.194	.816 »	3.54
.324	.781 »	3.51

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
NaCl. (Ponsot.)		
.1318	.836 i. B.	3.445
.1808	.821 »	3.418
.2016	.814 »	3.413
.2248	.808 »	3.403
.2288	.806 »	3.405
.3136	.784 »	3.402
HCl. (Barnes.)		
.001	.996	—
.002	.995	—
.005	.989	—
.010	.984	—
.0207	.971	3.638
.0518	.955	3.595
.0829	.941	3.569
.104	.932	3.556
.207	.909	3.585
.305	.897	3.633
.40	.884	3.638
HCl. (Loomis.)		
.01	.982 i. B.	3.61
.02	.972 »	3.60
.05	.955 »	3.59
.1	.933 »	3.546
.2	.910 »	3.565
.3	.897 »	3.612
HCl. (Jones.)		
.001222	.996 i. B.	3.7643
.003662	.991 »	3.7411
.006112	.987 »	3.7467
.008538	.984 »	3.7033
.01222	.979 »	3.6743
.03619	.962 »	3.6750
.05919	.951 »	3.6611
.08127	.940 »	3.5856
.1025	.933 »	3.5609
.1228	.928 »	3.5692
NH_4Cl. (Loomis.)		
.01	.951 i. D.	3.56
.02	.931 »	3.56
.035	.914 »	3.50
.05	.900 »	3.48

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
NH_4Cl. (Jones.)		
.001	.987 i. D.	3.8
.00599	.963 »	3.7062
.00997	.951 »	3.6108
.0595	.952 e. D.	3.5143
KNO_3. (Loomis.)		
.01	.938 i. D.	3.46
.02	.915 »	3.52
.025	.899 »	3.46
.05	.876 »	3.41
.1	.832 e. D.	3.314
.2	.789 »	3.194
HNO_3. (Loomis.)		
.01	.977 i. D.	3.50
.02	.967 e. D.	3.56
.03	.959 »	3.53
.05	.950 »	3.51
HNO_3. (Jones.)		
.001054	.994 i. D.	3.7951
.003158	.989 »	3.7682
.005253	.982 »	3.7693
.067378	.981 »	2.7409
.009456	.978 »	3.7331
.01153	.975 e. D.	3.7294
.03119	.958 »	3.7179
.05103	.949 »	3.7076
KOH. (Loomis.)		
.01	.965 i. D.	3.43
.02	.956 e. D.	3.45
.05	.943 »	3.44
.1	.932 »	3.43
KOH. (Jones.)		
.001069	.983 i. D.	3.7418
.003202	.973 »	3.7477
.005327	.969 »	3.7169
.007443	.967 »	3.6947
.009550	.965 »	3.6859
.01069	.964 e. D.	3.6296
.03163	.950 »	3.6263
.05174	.942 »	3.5756
.07481	.935 »	3.6142

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
$BaCl_2$. (Loomis.)		
.02	.860 i. W.	2.495
.04	.820 e. W.	2.475
.1	.768 »	2.385
.2	.724 »	2.345
.4	.658 »	2.3275
$BaCl_2$. (Jones.)		
.002	.953 i. W.	2.7500
.003996	.932	2.7027
.005988	.917 »	2.6720
.008	.906 »	2.6250
.009984	.896 »	2.6142
.011964	.889 »	2.5828
.01394	.880 »	2.5753
.01592	.872	2.5754
.01788	.866 »	2.5560
.02	.860 »	2.5500
$BaCl_2$. (Ponsot.)		
.00926	.900 i. W.	2.484
.00994	.897 "	2.515
.01030	.895 »	2.524
.01290	.887 »	2.481
.01304	.883 »	2.531
.02500	.845 »	2.480
.02740	.839 »	2.482
.03310	.827 e. W.	2.477
.03588	.822 »	2.481
.03676	.820 »	2.475
.03824	.818 »	2.458
.04810	.803 »	2.453
.05112	.802 »	2.445
.05520	796 »	2.446
.0620	.790 »	2.436
.0680	.785 »	2.426
.0774	.771 »	2.416
.2060	.717 »	2.316
.2095	.716 »	2.320
.2235	.710 »	2.309
.3100	.685 »	2.297
.3280	.682 »	2.308
.3470	.679 »	2.317
K_2SO_4. (Archibald.)		
.0001	.983	—
.0002	.976	—
.0004	.969	—
.0005	.964	—
.0006	.960	—
.0008	.953	—
.001	.946	—

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
K_2SO_4. (Archibald.) — Fortsetzung.		
.002	.925	—
.004	.904	—
.005	.895	—
.008	.871	—
.010	.859	—
.050	.755	2.370
.055	.748	2.356
.060	.743	2.345
.070	.732	2.327
.080	.722	2.314
.100	.705	2.285
.200	.645	2.161
.250	.629	2.118
.300	.616	2.080
.350	.606	2.056
.400	.598	2.032
.450	.591	2.014
.500	.588	1.990
.600	.583	1.950
.700	.580	1.916
K_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.821 i. A.	2.46
.04	.772 »	2.38
.1	.705	2.271
.2	.645 »	2.1585
.4	.598 »	2.0335
.6	.583 »	1.9455
K_2SO_4. (Jones.)		
.002	.925 i. A.	2.725
.003992	.904 »	2.693
.005990	.886	2.663
.007970	.871 »	2.641
.009930	.859 »	2.613
.012	.850 »	2.613
.01396	.842 »	2.593
.01590	.836 »	2.582
.01784	.829 »	2.545
.01976	.823 »	2.525
.03949	.771	2.469
.0579	.745 »	2.413
.07556	.727 »	2.372
.10	.705	2.307
.116	.692 i. A.	2.289
.1357	.677 »	2.231
.152	.668 »	2.208
.16765	.661 »	2.197
.1826	.624 »	2.178
.19685	.647 »	2.160

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
K_2SO_4. (Abegg.)		
.00876	.865 i. A.	2.79
.01306	.846 »	2.60
.01734	.829 »	2.47
.0216	.815 »	2.43
.0258	.803 »	2.40
.0299	.794 »	2.385
K_2SO_4. (Arrhenius.)		
.0728	.729 i. A.	2.53
.182	.654 »	2.225
.454	.590 »	2.09
K_2SO_4. (Ponsot.)		
.0724	.731 i. A.	2.307
.0752	.726 »	2.301
.2295	.635 »	2.113
.2360	.633 «	2.110
.4140	.596 »	2.012
.4280	.594 »	2.002
Na_2SO_4. (Archibald.)		
.005	.893	—
.008	.870	—
.010	.859	—
.050	.752	2.382
.055	.743	2.371
.060	.736	2.360
.070	.722	2.340
.080	.712	2.320
.100	.694	2.286
.200	.624	2.165
.250	.600	2.120
.300	.578	2.084
.350	.561	2.045
.400	.546	2.025
.450	.535	1.993
.500	.525	1.975
.600	.511	1.925
.700	.501	1.890
Na_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.821 i. A.	2.545
.04	.771 »	2.435
.10	.694 »	2.295
.20	.624 »	2.170
.40	.546 »	2.036
.60	.511 »	1.938

Gramm-Aequivalent pro Liter.	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
Na_2SO_4. (Raoult.)		
.1174	.678 i. A.	2.39
.2866	.584 »	2.18
.426	.540 »	2.68
Na_2SO_4. (Arrhenius.)		
.056	.741 i. A.	2.515
.1402	.661 »	2.325
.234	.607 »	2.205
.390	.549 »	2.095
H_2SO_4. (Barnes.)		
.002	.883	—
.004	.831	—
.010	.783	—
.020	.734	—
.0406	.720	2.224
.1016	.644	2.084
.1622	.609	2.017
.204	.596	1.979
.406	.569	1.940
.608	.553	1.918
H_2SO_4. (Loomis.)		
.02	.770 i. B.	2.247
.04	.721 »	2.155
.10	.645 »	2.065
.20	.598 »	1.984
.40	.570 »	1.925
H_2SO_4. (Jones.)		
.002696	.962 i. W.	2.7077
.007182	.906 »	2.5620
.011650	.870 »	2.5150
.016106	.844 »	2.4091
.02054	.823 »	2.3710
.02696	.796 »	2.3108
.07100	.678 i. B.	2.2183
.11358	.633 »	2.0514
.15472	.612 »	1.9952
.19450	.598 »	1.9732
.2330	.586 »	1.9498
H_2SO_4. (Ponsot.)		
.0149	.790 e. B.	2.282
.0181	.770 »	2.265
.0365	.726 »	2.192
.0395	.720 i. B.	2.203

Gramm-Aequivalent per Liter	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung
H_2SO_4. (Ponsot.) — Fortsetzung.		
.0503	.706 i. B.	2.147
.0669	.681 »	2.108
.0727	.674 »	2.091
.0876	.658 »	2.043
.2570	.587 »	1.895
.2580	.587 »	1.899
.4476	.565 »	1.850
.4516	.565 »	1.849
.8872	.535 »	1.859
H_2SO_4. (Wildermann.)		
.009208	.889 i. W.	2.422
.009216	.889 »	2.388
.016808	.842 »	2.297
.016834	.842 »	2.293
.01690	.840 »	2.325
.03206	.776 »	2.190
.03212	.735 i. B.	2.183
.06238	.688 »	2.10
.06244	.688 i. B.	2.098
.09216	.653 »	2.049
.1358	.622 »	2.004
.1930	.599 »	1.970
Na_2CO_3. (Loomis.)		
.02	.735 i. D.	2.535
.04	.684 »	2.465
.10	.611 e. D.	2.32
Na_2CO_3. (Jones.)		
.003030	.859 i. D.	2.805
.008068	.803 »	2.764
.013090	.770 »	2.758
.018096	.743 »	2.741
.02120	.730 »	2.722
.04802	.670 »	2.676
.07736	.632 e. D.	2.494
.09588	.613 »	2.335
$MgSO_4$. (Loomis.)		
.02	.594 i. D.	1.331
.04	.522 »	1.277
.06	.485 »	1.237

Gramm-Aequivalent per Liter	Ionisations-Koeffizient bei 0° C.	Aequivalent-Erniedrigung.
$MgSO_4$. (Jones.)		
.002	.817 i. D.	1.7000
.003996	.773 »	1.6767
.005998	.728 »	1.6533
.007976	.694 »	1.6174
.009960	.669 »	1.6064
.011994	.651 »	1.5913
.01400	.634 »	1.5785
.015972	.614 »	1.5590
.017940	.608 »	1.5496
.019904	.596 »	1.5323
.03950	.521 »	1.4912
.05872	.502 »	1.4391
H_3PO_4. (Loomis.)		
.03	.614 i. D.	0.94
.06	.513 »	0.893
H_3PO_4. (Jones.)		
.003279	.881 i. D.	1.1894
.009843	.771 »	1.1515
.019605	.669 »	1.0967
.027705	.627 »	1.0721
.03279	.602 »	1.0522

Die Kurven des Diagramms sind derart mit den Anfangsbuchstaben der Namen der Beobachter (Ab für Abegg) versehen, dass sie sowohl die Beobachtungen der Erniedrigung anzeigen, auf welchen sie basieren, als auch die Ionisationskoeffizienten, welche zum Zeichnen derselben angewendet wurden. So bedeutet die Schreibweise KCl (J—W), dass die Erniedrigungen von Jones und die Koeffizienten von Whetham angewandt wurden; ferner H_2SO_4 (JLB—B), dass die Kurve eine Kurve ist, welche sich, wenigstens hauptsächlich, auf Erniedrigungsbeobachtungen von Jones, Loomis und Barnes stützt und mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet worden. Die Grenzen der Konzentration für die Kurven werden auch in Gramm-Aequivalenten pro Liter bezeichnet.

(Schluss folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1900.

Von *Dr. M. Krüger.* (Schluss.)

Die Bildung von Metallkrystallen durch elektrischen Transport verschiedener Metalle in destilliertem Wasser konnte Th. Tommasina[181]) durch die Einwirkung eines Stromes von 6 Volt z. B. auf eine Kupferanode, die sich in destilliertem Wasser befand, erreichen. Dasselbe will M. D. Tommasi[182]) schon früher gefunden haben. — Merkwürdige Verhältnisse hat F. W. Küster[183]) bei der elektrolytischen Abscheidung von Eisen und Nickel aus den Lösungen ihrer Sulfate feststellen können. — Die Darstellung von metallischem Chrom durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chromchlorid, wobei eine Temperatur von 88° C. und eine Stromstärke von 40 bis 50 Amp. pro Quadratfuss angewendet wurde, ist Sherard Cowper-Coles[184]) gelungen. — L. Glaser[185]) hat umfangreiche Versuche angestellt, um die Abscheidung kompakter metallischer Bleiniederschläge durch Elektrolyse zu erzielen und die Ursachen der Bleischwammbildung aufzuklären. Er fand, dass dichte Bleiniederschläge erhalten werden, wenn man angesäuerte Lösungen verwendet, am besten eine Bleinitratlösung, die etwa 30—40 % des Salzes neben Natriumnitrat enthält, wobei 0,4 Amp. Stromdichte günstig sind. Auch essigsaures Blei mit einem Zusatz von essigsaurem Kalium und Essigsäure liefert solches Blei. Schwammbildung tritt immer ein, wenn die Lösung basische Bleisalze enthält oder sich solche an der Kathode bilden können. Doch können auch aus alkalischen Bleilösungen feste Niederschläge erhalten werden, wenn man die Stromdichte niedrig hält und für gute Flüssigkeitszirkulation sorgt. — F. Haber[186]) hat die elektrolytische Bildung von eisensauren Alkalien einem eingehenden Studium unterworfen und festgestellt, dass eisensaures Natrium in grossen Mengen entsteht, wenn ein in einer Platinschale erzeugter Eisenniederschlag als Anode in starker, 70° warmer Natronlauge bei 2 Amp. Stromdichte dient. — Ueber das Verhalten von Manganosalzen an der Anode handelt eine kurze Mitteilung von K. Elbs[187]). — Bei der Elektrolyse von Silbersulfat hat E. Mulder[188]) die Bildung von Silberperoxysulfat erhalten. — K. Elbs und F. Fischer[189]) haben Plumbisulfat durch die Elektrolyse starker Schwefelsäure (1,7—1,8 spez. Gew.) mit Bleianoden erhalten.

Ueber die elektrolytische Regeneration der Chromsäure nach dem im vorigen Jahresbericht angegebenen Verfahren der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning hat Le Blanc auf dem Elektrochemikerkongress in Zürich gesprochen[190]) und gleichzeitig sehr interessante Angaben über die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen gemacht. — Die gleichzeitige Herstellung von Chromoxyd und Alkalilauge durch elektrolytische Reduktion von Alkalichromaten gelingt nach Street (D. R.-P. 109824)[191]) bei Anwendung einer Quecksilberkathode in 70—80° warmem Elektrolyten und ohne Anwendung eines Diaphragmas.

Unlösliche oder schwerlösliche Oxyde oder Salze gleichzeitig neben Metallen oder Nichtmetallen will C. Luckow (D. R.-P. 105143)[192]) dadurch gewinnen, dass er die betreffenden Ausgangsmaterialien in Elektrodengerüste einbringt und sie in einem geeigneten Elektrolyten der Stromwirkung aussetzt. So wird in einer Operation basisches Bleichromat und Blei gewonnen, indem in das Anodengerüst aus platiniertem Hartblei Bleischwamm oder Bleiglätte, in das Kathodengerüst Rotbleierz oder Phönicit eingestrichen wird und als Elektrolyt eine $1\frac{1}{2}$—2%ige Lösung von $\frac{2}{3}$ Natriumchlorat und $\frac{1}{3}$ Natriumchromat, die etwas alkalisch gemacht ist, zur Benutzung kommt. — Metallkarbonate wollen Richards und Roepper (U. S. A. P. 644779) unter Verwendung von essigsauren Salzen darstellen, wobei der Essigsäurerest die für die Karbonatbildung notwendige Menge Kohlensäure liefern und ein Zusatz von Natriumsulfit die Bildung basischer Karbonate befördern soll. — Die Darstellung von Oxyden der seltenen Erden zum Zwecke der Erzeugung von Glühkörpern bewerkstelligt R. Langhans (D. R.-P. 108296)[193]) durch die Elektrolyse von organisch sauren Salzen derselben.

181) Diese Zeitschr. VII. 162. Compt. rend. 130, 325.
182) Diese Zeitschr. VII. 162. Compt. rend. 131,5.
183) Zts. f. E. VII. 257.
184) Chem. News 81, 16.
185) Zts. f. E. VII. 365.
186) Zts. f. E. VII. 215.
187) Zts. f. E. VII. 260.
188) Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 115.
189) Zts. f. E. VII. 343.
190) Zts. f. E. VII. 290.
191) Diese Zeitschr. VII. 189.
192) Diese Zeitschr. VI. 244.
193) Diese Zeitschr. VII. 98.

Analytische Chemie.

Auf diesem Gebiete ist nur wenig zu berichten, wohl ein Zeichen dafür, dass die Elektroanalyse schon nahezu ihren höchsten Stand erreicht haben dürfte.

Lily G. Kollack[194]) bespricht eine Reihe von Smith und Anderen angegebene Bestimmungen und Trennungen von Metallen auf Grund ihrer eigenen Versuche und giebt eine neue Trennung des Silbers und des Quecksilbers von Eisen in cyankalischer Lösung an. — Als Bedingungen für eine gute Wismutfällung stellt D. Balachowsky[195]) folgende auf: 1. schwach saure Lösung, 2. Abwesenheit grösserer Mengen von Chloriden, Bromiden oder Iodiden, 3. Stromdichte maximal 0,06 Amp. pro qdm, 4. Anwendung einer mattierten Kathode, 5. Zusatz von Formaldehyd, Acetaldehyd oder Harnstoff. Ferner beschreibt derselbe Aitor[196]) die elektroanalytische Füllung von Cadmium, wobei er als Zusätze Essigsäure, Harnstoff, Formaldehyd oder Acetaldehyd verwendete. Die elektrolytische Bestimmung von Bleisulfat und Chromat beschreibt Ch. Marie[197]). Ueber die elektrolytische Bestimmung des Mangans aus stark salpetersaurer Lösung berichtet A. Hiorns[198]). — A. Hollard giebt Vorschriften über die Analyse des industriellen Kupfers unter Benutzung elektrolytischer Methoden[199]) und beschreibt neue Elektroden für die Elektroanalyse.[200]) Erwähnt sei noch, dass H. Paweck[201]) die Priorität in der Anwendung von Netzelektroden in der Elektroanalyse gegenüber Cl. Winkler und F. W. Küster beansprucht.

Organische Elektrochemie

Noch immer beanspruchen Reduktionsprozesse das höchste Interesse auf diesem Gebiete. Von experimentellen Arbeiten sind die folgenden hervorzuheben.

Haber und Schmidt[202]) bringen neue Versuche über den Reduktionsvorgang bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols bei, durch welche dargethan wird, dass Nitrobenzol zuerst zu Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin reduziert wird, welch letzteres in Azoxybenzol und Anilin bei Gegenwart von Alkali zerfällt. Azoxybenzol wird zu Hydrazobenzol reduziert, letzteres aber durch Nitrobenzol resp. Nitrosobenzol in Azobenzol umgewandelt. Die Bildung von Phenylhydroxylamin konnten Haber und Schmidt bei der Elektrolyse des Nitrobenzols in ammoniakalischer Lösung, in welcher die sonst rasch verlaufende Zersetzung des Phenylhydroxylamins zu Azoxybenzol und Anilin nur langsam erfolgt, in Substanz nachweisen. Weiter hat Haber[203]) eine ausführliche Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nichtelektrolyten veröffentlicht. — In seiner Abhandlung zur Kenntnis der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper in schwach-alkalischer Lösung, stellt K. Elbs[204]) die Gesetzmässigkeiten fest, welchen die Reduktionsvorgänge in schwach alkalischer Lösung bei verschiedenen Körperklassen folgen. Die merkwürdige Erscheinung, dass je nach der chemischen Natur des betreffenden Nitrokörpers bei der Reduktion in alkoholischer Lösung von Natriumacetat, öfter nicht die entsprechenden Azokörper, sondern Amidokörper erhalten werden, hat A. Rohde[205]) an einigen Beispielen geprüft, so am Nitrodimethylanilin, Dimethyl-m Nitro-o Toluidin, m Nitromethylanilin, p Nitrodimethylanilin, Benzoyl — p Nitrodiphenylamin, p Nitrodiphenylamin, p und o Nitranilin, α Nitro β Naphtylatbyläther. — Bei der elektrolytischen Reduktion des Paranitranilins resp. seiner Diacetylverbindung in alkoholischer Natriumacetatlösung erhielt K. Sonneborn[206]) Diacetyl p Diamidoazoxybenzol und Acetyl-p Phenylendiamin in neutral gehaltener Lösung, dagegen das Acetylderivat des p Phenylendiamins in schwach essigsaurer Lösung, und in schwach alkoholischer Lösung wurde neben geringen Mengen von Diacetyl p Diamidoazoxybenzol p Phenylendiamin gebildet. Der Azokörper konnte unter keinen Bedingungen erhalten werden, selbst der Azoxykörper entsteht in geringerer Menge als Phenylendiamin.

J. Tafel[207]) hat sein Verfahren der Ersetzung von Säureamidsauerstoff durch Wasserstoff vermittelst elektrolytischer Reduktion auch auf das Theobromin angewendet. Durch elektrolytische Reduktion von Succinimiden haben J. Tafel und M. Stern[208]) Pyrrolidone erhalten. Ueber die Arbeitsweise bei der Reduktion schwer

194) Journ. Amer. Chem. Soc. 21. 911.
195) Comptes rend. 131, 179.
196) Comptes rend. 131, 384.
197) Bull. Soc. Chim. 23. 563.
198) Chem. News 81. 15.
199) Bull. Soc. Chim. Paris 23. 202.
200) Bull. Soc. Chim. 23. 291
201) Chem. Ztg. 24. 855.
202) Zts. f phys. Ch. 32, 271.
203) Zts. f. phys. Ch. 32, 193.
204) Zts. f. E. VII. 133.
205) Zts. f. E. VII. 328.
206) Zts. f. E. VI. 510.
207) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3194.
208) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 2224.

reduzierbarer organischer Substanzen nach seinem Verfahren macht J. Tafel[209]) sehr ausführliche Ausgaben, aus denen hervorzuheben ist, dass für diese Versuche die Verwendung von reinen Bleielektroden, die vorher etwas oxydiert wurden, besonders günstig ist, während unter Umständen geringe Mengen fremder, besonders edler Metalle die Reduktion direkt verhindern. Auch ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Stromstärke und dem Volumen der Lösung, die von Tafel Strömkonzentration genannte Grösse, ist für den elektrolytischen Prozess von Bedeutung. Dass die Konzentration der Säure den Reduktionsverlauf mitbestimmt, hat Tafel im Einklang mit andern Forschern ebenfalls feststellen können. Erwähnt sei noch besonders die von Tafel verwendete pneumatische Wanne zum Auffangen des bei der Reduktion ungenützt entweichenden Wasserstoffs, um den Reduktionsverlauf messend verfolgen zu können. Das Tafel'sche Verfahren ist Gegenstand des D. R. P. 108 577 von C. Boehringer und Söhne.

Die elektrolytische Gewinnung von Benzidin hat W. Löb[210]) durch umfangreiche Versuche zu verbessern gesucht. Um das Benzidin in grosser Ausbeute zu erhalten, reduziert Löb das Nitrobenzol erst in alkalischer Lösung zu Azobenzol, resp. Azoxybenzol und diese Produkte dem in saurer Lösung zu Hydrazobenzol und Benzidin. Weiteres ist auch Zts. f. E. VII. 320 veröffentlicht. Ueber elektrolytische Reduktionsprozesse sprach Löb[211]) auch auf dem Elektrochemikerkongress, wobei er besonders die Wichtigkeit des Durchrührens des Elektrolyten bei solchen Prozessen hervorhebt. Indulinartige Farbstoffe hat W. Löb[212]) erhalten bei der kathodischen Einwirkung auf eine Lösung von zwei Teilen Anilin in ein Teil rauchender Salzsäure, die mit Nitrokörpern gesättigt war.

Die elektrolytische Reduktion fetter Nitrokörper hat P. Pierson[213]) ausgeführt. In alkoholischer Schwefelsäure erhielt er mit einer Stromdichte von 4—7,5 Ampère per qdm bei 15—20° β Alkylhydroxylamin, bei 70—75° dagegen die Amine. Enthält die Kathodenflüssigkeit konzentrierte Salzsäure oder 90 %ige Schwefelsäure, so entsteht ein Oxim, das sich in Hydroxylamin und Aldehyd resp. Keton spaltet.

[209]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2209.
[210]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2329.
[211]) Zts. f. E. VII. 300.
[212]) Zts. f. E. VI. 441.
[213]) Bull. Soc. Chem., Paris 21, 780.

Nach dem Patent (D. R. P. 109 051)[214]) von C. Boehringer und Söhne und C. Messinger, welches ein Verfahren zur elektrolytischen Behandlung von Nichtelektrolyten betrifft, wird der Nichtelektrolyt durch die aus poröser Kohle bestehende Elektrode (z. B. Nitrobenzol durch eine Kohlenkathode) hindurchgepresst, wodurch die gewollte Reaktion wegen der feinen Verteilung derselben in intensiver Weise erfolgt. So lässt sich aus Nitrobenzol bei Anwendung einer Stromdichte von 2 Amp. pro qdm und einer Temperatur von 25° in befriedigender Weise Phenylhydroxylamin erhalten. — Die Anilinölfabrik A. Wülfing hat das Elbs'sche Verfahren auch auf die Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfonsäuren und Nitrobenzolcarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern ausgedehnt D. R. P. 108 427. — Die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. stellen Diamidoanthrarufindisulfosäure und Diamidochrysazindisulfosäure durch elektrolytische Reduktion von Dinitroanthrarufindisulfosäure und Dinitrochrysazindisulfosäure her, indem sie die Natriumsalze derselben mit einer Stromdichte von 300 Ampère pro qdm in Zellen mit Diaphragmen und unter Anwendung von Bleikathoden behandeln, D. R. P. 105 501. — Durch elektrolytische Reduktion von Aceton in schwefelsaurer oder alkalischer Lösung mit Kohle oder Bleielektroden bei 4 Ampère pro qdm Kathodenfläche erhält E. Merck (D. R. P. 113 719) Isopropylalkohol und Pinakon.

Elektrolytische Oxydationsprozesse werden neuerdings wieder eifriger studiert. Oktave Dony-Hénauit[215]) beschreibt die elektrolytische Oxydation von Methyl- und Aethylalkohol, wobei er besonderen Wert auf die Innehaltung einer bestimmten sehr niedrigen Spannung legt. Er bespricht weiter die vorhandene Analogie zwischen chemischen und elektrochemischen Oxydationsmitteln. Ob seine Ansicht, dass die von ihm innegehaltenen Bedingungen sich für die Technik eignen, sich bewahrheitet, müssen erst weitere Versuche in grossem Massstabe lehren. Die gleiche Untersuchung unter Zugrundelegung von praktischen Bedürfnissen angepassten Verhältnissen haben K. Elbs und O. Brunner[216]) ausgeführt. Bei Methylalkohol wurde im Gegensatz zu Dony-Hénault bis zu 80 % Formaldehyd

[214]) Diese Zeitschr. VII. 165.
[215]) Zts. f. E. VI. 533.
[216]) Zts. f. E. VI. 604.

erhalten, während Aethylalkohol nur wenig Acetaldehyd, dagegen mehr als 80 Prozent Essigsäure lieferte. Normalpropylalkohol ergab nur ausserordentlich wenig Aldehyd, fast nur Propionsäure. Aus Isoamylalkohol wurde Isovaleriansäure gebildet, Isopropylalkohol dagegen konnte zu 70 $^2/_3$ in Aceton übergeführt werden und lieferte sonst Ameisensäure, Essigsäure und Kohlendioxyd. — Bei der Elektrolyse von Bernsteinsäure wurde von C. H. Clarke und E. F. Smith[217]) durch Oxydation derselben am positiven Pol Weinsäure und Oxalsäure neben den sonstigen Produkten Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Aethylen erhalten. — J. Schmidt[218]) hat Ketoxime der elektrolytischen Oxydation unterworfen. Bei der Benutzung von Acetonoxim in schwefelsaurer Lösung und geringer Anodenstromdichte entstanden zwei Nitrosoverbindungen: Propylpseudonitrol und ein noch unbekanntes Nitrosoprodukt. — Bei dem Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen durch Elektrolyse von Fr. Darmstädter (D. R. P. 109012) wird etwas Chromsäure dem Bade zugegeben, welche als Sauerstoffüberträger dient, indem sie durch den elektrolytischen Sauerstoff immer wieder regeneriert wird. So z. B. bei der Darstellung von Aldehyd aus Alkohol, Chinon aus Anilin, Phtalsäure aus Naphtalin etc. Besondere Mitteilungen darüber macht Darmstädter in dieser Zeitschrift, VII. 131 und 165. — Durch Elektrolyse von geschmolzenen Anilinsalzen mit Anilinzusatz erhielt E. C. Szarvasy[219]) an der Anode neben Anilinschwarz ein Gemenge von Indulinfarbstoffen, so bei geringer Stromdichte und niedriger Temperatur Indulin und B_2 4 Anilidoindulin, bei höherer Stromdichte Indulin 6 B. Die Reaktion besteht darin, dass durch die Einwirkung des anodischen Chlors auf das Anilin Azobenzol entsteht, welches mit Anilinchlorhydrat Azophenin und weiterhin Induline liefert.

O. Dony-Hénault[220]) hat versucht, nach der Methode der Messung der Zersetzungsspannungen die Synthese des Jodoforms durch Elektrolyse einer alkoholischen Jodkaliumlösung aufzuklären. Er findet, dass das Jod nicht direkt den Alkohol in Jodoform überführt, sondern, dass zuerst unterjodigsaures Alkali resp. unterjodige Säure entsteht, welche durch sekundäre Wirkung aus dem Alkohol Jodoform bilden. Verfasser hat auch durch Elektrolyse eine Lösung von unterjodiger Säure gewonnen. Den Umstand, dass durch Elektrolyse von alkoholischen Bromid- resp. Chloridlösungen weder Bromoform noch Chloroform gewonnen werden können, erklärt er dadurch, dass die Entladungspotentiale von Chlor und Bromionen höher liegen als die von Sauerstoffionen, so dass also Oxydation erfolgen muss. — Nach dem Patente der Soc. chem. des usines du Rhône, anc. Gilliard, Monnet et Cartier (D. R. P. 108838)[221]) zur Darstellung von Eosin und anderen Halogenderivaten der Fluoresceïngruppe werden die Lösungen der Fluoresceïne in Alkalilauge oder Karbonaten bei Anwendung eines Diaphragmas elektrolysiert und das Halogen, Brom oder Jod, in den Anodenraum eingetragen, wobei der bei der Reaktion auftretende Halogenwasserstoff durch den Strom immer wieder in freies Halogen umgewandelt wird.

Eine neue Klasse elektrosynthetisch reagierender Karbonsäuren hat H. Hofer[222]) in den Ketonsäuren gefunden. Das brenztraubensaure Kalium liefert nämlich geringe Mengen Diacetyl neben der durch Oxydation des elektrolytischen Restes entstehenden Essigsäure, die Lävulinsäure in grossen Mengen Oktandion und ebenfalls Essigsäure. Bei der Anwendung einer Mischung von brenztraubensaurem Kalium und essigsaurem Kalium wurde Aceton, mit buttersaurem Kalium Methylpropylketon erhalten. Dasselbe Keton ergab auch die Elektrolyse von lävulinsaurem Kalium mit essigsaurem Kalium. Schliesslich gelang auch die Synthese von Acetonylaceton aus einer Mischung von brenztraubensaurem und lavulinsaurem Kalium. — J. Walker und W. Cormack[223]) haben das Methylesterkaliumsalz der Kampfersäure elektrolysiert und dabei Isolauronsäure erhalten. — Das Studium der Elektrolyse von Alkalisalzen organischer Säuren hat J. Petersen[224]) von neuem begonnen. Seine Resultate sind kurz die Folgenden. Bei der Elektrolyse von Kaliumformiat wurde an der Anode erhalten Kohlendioxyd und wenig Sauerstoff. Kaliumacetat lieferte Aethan und Kohlendioxyd, ferner Aethylen und Essigsäuremethylester, Kaliumpropionat, Butan, Aethylpropionat und Aethylen, Kaliumbutyrat ausser den schon bekannten

[217]) Journ. Amer. chem. Soc. 21, 967.
[218]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 871.
[219]) Zts. f. E. VI. 403.
[220]) Zts. f. E. VII. 57.
[221]) Diese Zeitschr. VII. 141.
[222]) Diese Zeitschr. VII. 144. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 650.
[223]) Proc. Chem. Soc. 16 58.
[224]) Zts. f. phys. Chem. 33, 99, 295, 968.

Produkten Isopropylalkohol, Buttersäurepropylester, Hexan und Propylen. Aus Kaliumisobutyrat wurde Isopropylisobutyrat, Isopropylalkohol, Diisopropyl und Propylen erhalten. Isovaleriansaures Kalium gab Diisobutyl, Isobutylisovaleriansäureester, Isobutyraldehyd und Isobutylen; normales valeriansaures Kalium, normales Oktan, Valeriansäurebutylester, Butylalkohol, Butyraldehyd, Butylen; trimethylessigsaures Kalium wahrscheinlich Hexamethyläthan, Isobutylen, Trimethylkarbinol, welches durch Wasseraufnahme aus dem Isobutylen entstand. Capronsaures Kalium lieferte Normaldekan, Capronsäureamylester, Amylalkohol, Amylen und Aldehydspuren. Oxalsaures Kalium ergab nur Kohlensäure, malonsaures Kalium Sauerstoff neben wenig Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, welch letzteres sich durch Oxydation des Restes CH_2 bildet. Aethylen tritt nicht auf. Bernsteinsaures Kalium bildet Sauerstoff, Kohlensäure und Aethylen, dagegen kein Acetylen, isobernsteinsaures Kalium wenig Aethylen. Pyroweinsaures Kalium lieferte Propylen, dann primären und sekundären Propylalkohol und Propionaldehyd. Auch Aethylmalonsaures Kalium giebt beide Propylalkohole und Propylen.

Von den verschiedenen Anwendungen des elektrischen Stromes in der Zuckerindustrie bietet einiges Neue das Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mit Hilfe der Manganate alkalischer Erden und des elektrischen Stromes (D. R. P. 112 120). Darnach werden die Zuckersäfte mit 0,5—1 % Calciummanganat versetzt und bei 60—80° mit einem Strom von 0,2—1 Ampère pro 1 qm Elektrodenoberfläche unter zeitweiliger Stromumkehrung behandelt. — Gustav Schollmeyer (D. R. P. 109 589)[225] ist die elektrolytische Reinigung von Zuckersäften durch Elektrodialyse und Ozon geschützt worden. — Ueber neue Verfahren in der Zuckerindustrie sind in L'Ind. Chim. 3,51[226]) Mitteilungen gemacht. — Das Gerben von Häuten auf elektrischem Wege betrifft eine Abhandlung in »Die Elektrizität« 1900, V[227]).

[225]) Diese Zeitschr. VII. 189.

[226]) Diese Zeitschr. VII. 45.

[227]) Diese Zeitschr. VII. 46.

Litteratur.

Von im Jahre 1900 erschienenen, die Elektrochemie betreffenden Werken sind zu erwähnen:

Die wichtigsten Grundbegriffe der Elektrochemie und ihre Verwertung bei den neueren Theorien der galvanischen Elemente und Akkumulatoren. Dr. W. Bermbach. — Die Unität des absoluten Masssystems in Bezug auf magnetische und elektrische Grössen. F. Kerntler. — Die Elektrizität und ihre Anwendungen. 8. Aufl. Dr. L. Graetz. — Analyses electrolytiques. Ad. Minet. Praktisches Wörterbuch der Elektrotechnik und Chemie. Heyne. — Mesures électriques. E. Vigneron und P. Lethule. — Grundbegriffe der allgemeinen physikalischen Chemie. Dr. K. Arndt. — Elektroplattierung, Galvanoplastik, Metallpolierung. Wilh. Pfanhauser. — Lehrbuch der Elektrochemie. 2. Aufl. Dr. M. Le Blanc. — Elektrometallurgie und Galvanotechnik. Dr. Fr. Peters. — Traité théorique et pratique d'Electrochemie. Ad. Minet. — Neuere Forschritte auf dem Gebiete der Elektrizität. Dr. Richarz. — The manufacture of carbons for electric lighting and other purposes. Francis Jehl. — Hilfsbuch für Elektropraktiker. H. Wietz u. C. Erfurth. — Das Fluor und seine Verbindungen. H. Moissan, Deutsch von Dr. Th. Zettel. — Kalender für Elektrochemiker etc. 1900. Dr. A. Neuburger.

DER BETRIEBSWASSERSTAND DER FLÜSSE IM JAHRE 1900.

Von *L. Koch.*

Bei den engen Beziehungen der Flüsse als Erzeuger elektrischer Kraft zur Elektrochemie und Elektrotechnik werden nachstehende Ausführungen für unsere Leser besonderes Interesse haben.

Die Wasserverhältnisse im Jahre 1900 lagen innerhalb des Reichsgebiets sehr verschiedenartig. Abweichungen von dem normalen Zufluss kamen bei den Betrieben um so mehr vor, je weiter nach Osten und Südosten der betreffende Wasserlauf seine Verzweigung auswachsen liess, und zwar waren diese Abweichungen sämtlich negativ. Alle rechtsseitigen Elbzuflüsse und die östlich befindlichen Stromgebiete der Oder und Weichsel hatten im Verhältnis zur Durchschnittswassermenge viel zu wenig Zufluss, der in den Sommermonaten bei sämtlichen Betrieben empfindlichen Wassermangel hervorrief und durch die zum Ersatz verwandte Dampfkraft das Unkostenkonto um so hoher belastete, als gleichzeitig auch die Kohlenpreise im vorigen Jahre in den Hochsommermonaten eine ungewöhnliche Hohe erreicht hatten.

Westlich der Elbe wiesen dagegen die Wasserläufe keine negative Abweichung von der Normalmenge auf, hier war eher noch eine solche positiven Charakters vorhanden, indem das Mittel der westlichen Gewässer vielfach überschritten wurde. Auch das südwestliche Deutschland, wo am Oberlaufe des Rheins eine Menge Betriebe angesiedelt sind, hatte durchweg hoheren Wasserstand als in den voraufgegangenen Jahren, und nur im Dezember kamen hierin einige Abweichungen vor.

Der Grund dieses verschiedenartigen Verhaltens des Ostens und Westens in Bezug auf den Wasserzufluss hat seinen Grund in einer entsprechenden Variation der Minimalwerte während des Sommers und Herbstes. Diese letzteren wurden durch Regenperioden im Frühsommer und starke Gewitterregen in der nachfolgenden Zeit im Westen bedeutend abgestumpft, konnten sich dagegen im Osten, wo diese Regenfälle nur in geringen Mengen und ohne jede sichtbare Einwirkung auf den Abfluss auftraten, um so intensiver entwickeln und in der Folge derartigen Einfluss auf die mittlere Gestaltung des Wasserstandes nehmen, dass dieser in der Folge stark unter die für frühere Jahre berechnete Normalhohe herabgedrückt wurde. In Prozenten der Normalmenge berechneten sich beispielsweise die Wassermengen im oberen Rheingebiete auf + 15 bis + 20, in dem mitteldeutschen Flussgeäder (Werra, Unstrut, Saale, Aller) auf + 0 bis + 5, dagegen in den ostlich der Elbe folgenden Flussläufen (Netze, Brahe, Warthe, Bober, Queis) auf — 30 bis — 65.

Der Verlauf des Wasserstandes in den einzelnen Jahresperioden, auf Grund dessen als Gesamtwirkung das oben gekennzeichnete Verhalten zu den Durchschnittswerten zum Ausdruck kommt, gestaltete sich folgendermassen: In den ersten Jahresmonaten war der Zufluss im Reiche überall genügend, stärkerer Frost trat nur im Februar und Anfangs März ein, behinderte aber den Betrieb der Werke nicht Gleichzeitig blieben aber die Niederschläge gering, worauf bereits im April die Wasserläufe zurückgingen, ein Vorgang, der im Mai schon so intensiv fortdauerte, dass Ende des Monats und in der ersten Junihälfte bereits Wassermangel eintrat. Dieser wurde im Westen in der zweiten Monatshälfte behoben, als Mitte des Monats eine intensive, bis Mitte Juli anhaltende Regenperiode eintrat, die den Wasserstand schnell wieder emporbrachte. Im Laufe des Sommers gingen dann mehrfach schwere Gewitterregen nieder, die das Sinken der Gewässer nach Moglichkeit verzogerten und erst nach ihrem Aufhören im September, welcher Monat ziemlich trocken blieb, einen stärkeren Rückgang derselben zuliessen. Im Osten waren die Regenfälle in den Sommermonaten gering und blieben ohne jede Einwirkung auf den Wasserstand. In der Folge blieb der Abfall der Wasserläufe hier in derselben Weise bestehen, wie er im Frühjahr begonnen hatte und ging im Verhaltnis zum Westen so schnell weiter, dass im September und der ersten Oktoberhälfte sich der Fehlbetrag gegen die Normalmenge der entsprechenden Monate auf 60—80% steigerte. Im Oktober setzten starke Regenfälle ein und steigerten entsprechend das westliche Wassergeäder, während die ostlichen Wasserläufe hierdurch noch nicht beeinflusst wurden und erst die nachfolgenden November- und Dezemberregen es vermochten, den Wasserstand wieder einigermassen emporzubringen. Im Westen stiegen dagegen in den beiden letzten Jahresmonaten die Betriebsgräben so schnell, dass sie im Dezember in der Zeit stärkster Niederschläge, wie z. B. vom 8.—10., vielfach ausuferten und das anliegende Gelände überschwemmten. Lediglich im Oberlaufe des Rheins, an der badisch-schweizerischen Grenze, blieb der Rhein etwas hinter der normalen Wassermenge zurück, indem bei Rheinfelden nur 370 cbm sekundlich gegen 510 cbm normal für Dezember konstatiert wurden. Sonst waren westlich der Elbe die Betriebsgräben im Dezember so hoch, dass überall das monatliche Maximum gegenüber dem im September eingetretenen Minimum beobachtet wurde. Im Osten, wo die Dezemberniederschläge entsprechend geringer auf den Wasserstand einwirkten, fiel das monatliche Maximum bereits auf den Februar und März, während das Minimum ausser im September vielfach im Oktober eintrat.

Das gegensätzliche Verhalten des Ostens zum Westen schreibt sich dementsprechend aus der ungleichen Verteilung der Niederschläge in einer Jahreszeit her, wo Fehlbeträge um so einschneidender den Wasserstand beeinflussen und wo andrerseits eine spätere Reaktion derartige Wirkungen vorerst successive wieder auszugleichen vermag.

Um die Schwankungen des Wasserstandes der Betriebsgräben zu veranschaulichen, sind in nachfolgender Tabelle die zu Duderstadt (Hannover) an der Hahle angestellten Beobachtungen angefügt, denen zur Kontrolle noch die gleichzeitigen Beobachtungen der Niederschläge zugesellt sind. Die Ergebnisse sind hinsichtlich ihres Charakters nach den für die westlichen Wasserläufe massgebenden Erscheinungen zu beurteilen. Zur Erleichterung der Uebersicht sind die Grenzwerte der einzelnen Rubriken durch auffallenderen Druck hervorgehoben.

1900 Monat	Niederschlags-höhe in mm	Wasserstand in cm					Sekundliche Wassermenge in Litern	Erdgehalt des Wassers Tage	
		mittlerer	Maximum		Minimum				
			Höhe	am	Höhe	am		mit rotem,	klaren Wasser
Januar	65	18,7	22	23.	16	16.	132	**26**	**5**
Februar	36	19,4	23	21.	16	11.	136	11	17
März	37	20,0	23	20.	**19**	12.	138	11	20
April	49	19,2	23	13.	18	30.	134	9	21
Mai	48	17,0	19	10.	16	28.	123	7	24
Juni	96	18,5	22	27.	16	13.	132	23	7
Juli	66	17,8	20	9.	15	27.	128	13	18
August	56	16,1	19	8.	15	31.	118	15	16
September	41	**13,9**	**17**	25.	**12**	23.	**106**	**6**	**24**
Oktober	**118**	17,0	22	29.	13	9.	123	22	9
November	**81**	18,2	20	19.	17	13.	131	11	19
Dezember	84	**20,1**	**25**	7.	17	3.	**140**	15	16
Summa	727							169	196
1900 Mittel		18,0					128		
1899 "		16,2							
1898 "		17,0							
1897 "		15,1							

REFERATE.

Löten des Aluminiums. (Die Elektrizität, 10. 373.)

Von den vielen in letzter Zeit empfohlenen Aluminiumloten hat sich das Richards'sche Lot mit Phosphorzusatz wegen seiner Leichtflüssigkeit und seines guten Bindevermögens am besten bewährt und wird auch am meisten angewandt. Beim Löten des Aluminiums mit diesem Lote sind vor allem zwei Punkte zu berücksichtigen:

1. Das Aluminium besitzt eine sehr hohe spezifische Wärme und nimmt daher viel mehr Wärme auf, um eine gewisse Temperatur zu erreichen, als irgend ein anderes Metall. Die Folge davon ist, dass beim Löten die zu erhitzenden Stellen viel länger der Hitze des Kolbens oder der Lötlampe ausgesetzt werden müssen, als man es z. B. bei Kupfer oder Messing gewohnt ist. Erhitzt man aber das Metall nicht genügend, so lassen sich keine haltbaren Lötungen herstellen. Um sich ein richtiges Urteil zu bilden, wie stark das Metall erhitzt werden muss, empfiehlt es sich, zunächst zur Uebung nur einen kleinen Gegenstand oder Blechschnitzel zusammenzulöten.

2. Das Aluminium kann nicht direkt gelötet werden, d. h. indem man einfach Lot in die Lotnaht einlaufen lässt, sondern es erfordert ein vorheriges Präparieren der Lotstellen mit dem Lote, wie in folgendem beschrieben. Dieses Präparieren muss vor der Formgebung des Bleches, also gleich nach dem Zuschneiden erfolgen.

Man verfährt dabei in der Weise, dass man zunächst die zu lötenden Stellen sorgfältig blank schabt (nicht mit Schmirgelpapier) und dann das Lot auf jede der Flächen aufträgt. Man hebt hierzu mittels eines heissen Kolbens etwas Lot von dem Lötstängelchen ab und reibt auf jeder der einzelnen Flächen, welche man vorher ebenfalls erhitzt hat, so lange hin und her, bis die Flächen ganz gleichmässig mit dem Lot überzogen sind. Dabei achte man darauf, dass das Lot überall sitzt und das Blech nicht etwa durch einen Lötschleierüberzug verzinnt erscheint. Durch dieses Reiben mit dem Kolben, während das Metall mit Lot bedeckt und dadurch vor Luftzutritt geschützt ist, entfernt man die durch das Anwärmen auf dem Aluminium wieder entstandene Oxydschicht und bedingt erst dadurch ein gutes Anhaften des Lotes. Sodann streift man mit dem Kolben das überflüssige, schaumig gewordene Lot wieder ab, reinigt den Kolben von dem daranhängenden rauhen Lote mittels eines Blechstreifens, versieht den Kolben mit frischem Lote und bringt dieses in einem gleichmässigen, leichten Zuge auf die Lotflächen, sodass es mit der Verzinnung wohl bindet, diese jedoch nicht wegstreift. Dieses zweite Ueberziehen mit dem Lote nimmt man bei Gegenständen, die gepresst werden, nach dem Pressen vor, damit man zum darauffolgenden Löten frische, oxydfreie Flächen hat. Zuletzt legt man die Lötflächen aufeinander und erwarmt die Lötstellen wie gewöhnlich durch Streichen mit Lot

und Kolben. Statt des Letzteren kann man auch die Flamme einer Benzin- oder Gaslotlampe benutzen. Sehr befördert wird eine gute Verbindung dadurch, dass man, wo das überhaupt möglich ist, die zu verbindenden, präparierten Stücke unter Erhitzen aufeinander reibt.

Aluminiumbronce (Legierung von Kupfer mit Aluminium) mit 1—5 % Aluminium lässt sich mit Zinnlot gut löten, nicht aber solche mit einem höheren Gehalte. Diese lötet man mit einem Lot, bestehend aus 20 Teilen Zink und 15 Teilen Cadmium in der Weise, dass man die Flächen erst blank schabt, das Blech erwärmt, das Lot durch Aufreiben des Lotstängelchens aufträgt und dann den Ueberschuss mit einer Messingkratzbürste wegkratzt, hierauf verbindet man die Teile mit Hilfe des Lotes wie gewöhnlich mit dem Kolben.

Das Hartloten bietet keine Schwierigkeit; als passendes Lot dient eine Legierung von 52 Teilen Kupfer, 46 Teilen Zink und 2 Teilen Zinn oder ein anderes nicht zu strengflüssiges Schlaglot. Auch gelangt man durch Einlegen von Messingstreifchen zum Ziele. Bei grossen Stücken gelingt auch das fälschlich sogenannte »Anschweissen« durch Giessen ganz gut.

Das Velvril, ein Material zum Ersatz des Kautschuks und der Guttapercha. (Revue industrielle, 17, 212.)

Die Basis des »Velvril« ist nach dieser Zeitschrift ein trocknendes oder halbtrocknendes Oel, welches mittels konzentrierter Salpetersäure nitriert wird. Es bildet sich eine Verbindung, welche 4—5 % Stickstoff enthält, die hierauf gereinigt wird, bis alle Spuren reiner Salpetersäure verschwunden sind. In der Praxis werden Oele das Leinsamenol und das Castoröl (aus den Kornern des »Ricinus communis«) benutzt, letzteres ist vorzuziehen. Das andere Ingredienz ist eine sehr schwach nitrierte Nitro-Cellulose. Die Behandlung mit Salpetersäure modifiziert die Eigenschaften dieser Oele in sehr seltsamer Weise. Das spezifische Gewicht des Leinöls steigt von 0,935 auf 1,112; das des Castoröls von 0,967 auf 1,127. (Eine der wichtigsten neuen Reaktionen vom technischen Gesichtspunkte ist die Bildung von homogenen Stoffen aus salpetersaurem Oel und Nitro-Cellulose.)

Wenn man Lein- oder Castoröl mit einer Lösung von Nitro-Cellulose in einem passenden Lösungsmittel vermischt, trennt sich das Oel von der Nitro-Cellulose, wenn es in nicht zu kleiner Menge vorhanden ist; man erhält eine spröde Materie von schwammiger Konsistenz, in deren Poren das Oel eingeschlossen ist. Das Verhältnis des Castorols, welches in den Stoff eintreten kann, ist stärker als das des Leinöls, übersteigt aber nicht 5 %. Die salpetersauren Oele konnen sich hingegen in allen Verhältnissen mit der Nitro-Cellulose vermischen und bilden mit ihr, nach Verdampfung des Lösungsmittels eine homogene Masse. Eine augenscheinlich etwas ähnliche Materie kann mit verschiedenen salpetersauren Flüssigkeiten, wie Nitro-Glycerin, Nitro-Benzin, Nitro-Toluol etc. erhalten, und bereits Nobel hat die Benutzung ähnlicher Mischungen zum Ersatz des Kautschuks vorgeschlagen. Wahrscheinlich wurde aber wegen ihrer Entzündbarkeit oder ihrer Explodierbarkeit keine derselben benutzt. Die Hinzufügung fremder Stoffe, um die Gefahr zu verringern, ist nicht möglich, ohne materiell ihre praktischen Eigenschaften zu verändern. Mit dem »Velvril« hat man keine Nachteile zu befürchten: es verbrennt fast wie Kautschuk oder Guttapercha und verlischt leicht, selbst wenn es gut entzündet ist. Die Masse schwellt beim Verbrennen und lässt schwammige Kohlen zurück; der Geruch ist stark und bezeichnend.

Die Wirkung der salpetersauren Oele ist sehr bemerkbar, besonders in dem Fall der Nitro-Ricinusolarten. Fügt man der Schiessbaumwolle eine geringe Menge derselben bei, so giebt sie ein ausgezeichnetes rauchloses Pulver, dessen Verbrennungs-Geschwindigkeit man mit grosser Genauigkeit regulieren kann. Es vermischt sich sowohl mit Nitro-Glycerin, welches es in unserem Klima zu frieren hindert und mässigt zugleich die Heftigkeit seiner Wirkung, wenn man nicht zu brisante Effekte haben will.

Ueber die Fabrikation des »Velvril« wird nichts Näheres angegeben. Es wird besonders zur Herstellung von Transmissions-Riemen, Röhren, wasserdichten Stoffen, Isolation von Drähten, Firnis und Gemälden etc. benutzt.

F. v. S.

Stromregulierung in elektrolytischen Bädern. (Die Elektricität, 22, 518.)

Die bei der Stromregulierung in elektrolytischen Bädern in Betracht kommenden Gesichtspunkte fasst Dr. W. Pfanhauser in einer Reihe leicht einzuhaltender Regeln zusammen, indem er davon ausgeht, dass jede Metallsalzlösung, aus der ein Metall oder eine Metalllegierung elektrolytisch niedergeschlagen werden soll, die Einhaltung gewisser Grenzen inbezug auf die Stromdichte pro qdm verlangt. In den Nickel-, Messing- und cyankalischen Bädern überhaupt sind diese Grenzen scharf gezogen und ist daher gerade da die Einhaltung derselben Vorbedingung für das richtige Ausfällen des Metalles oder der Legierung. Es wird bei jedem Bade die normale günstigste Stromdichte angegeben, jedoch würde die Einhaltung und somit das Gelingen der Niederschlagsarbeit eine unüberwindliche Schwierigkeit sein, wollte man (besonders bei kompliziert dimensionierten Objekten) aus der zu ermittelnden Oberfläche die Stromstärke berechnen, die man in das betreffende Bad zu schicken hätte und wofür das in den Badstromkreis eingeschaltete Ampèremeter das Kontrollinstrument wäre.

Es ist jedermann, der mit Elektroplattier-Bädern zu arbeiten Gelegenheit hatte, bekannt, dass in den seltensten Fällen die Netzspannung die für das betreffende Bad geeignete Grösse besitzt, ja gemäss des Spannungsabfalles in einem geschlossenen Leiter variiert sogar diese

Netzspannung, selbst wenn die Klemmenspannung der Dynamomaschine durch den Nebenschlussregulator konstant gehalten wird, von Bad zu Bad, wenn mehrere Bäder an eine gemeinsame Hauptleitung in Parallelschaltung angeschlossen sind.

Es ist nun Aufgabe des Badstromregulators, die variierende Netzspannung auf die konstante Badspannung oder unter Umständen auf einen bestimmten Wert zu regulieren, um so die erforderliche günstigste Metallausscheidung zu bewirken. Schaltet man nun in den Badstromkreis einen Badstromregulator ein, so kann man den Stromkreis auf einen beliebigen (in Grenzen, die durch die Konstruktion des Regulators gezogen sind) Widerstand abstimmen und darnach bei der herrschenden Netzspannung denjenigen Strom durch den Badstromkreis und somit durch das Bad schicken, der der Oberfläche der zu plattierenden Ware entspricht. Nun ist aber, für den Fall, dass Warenfläche und Anodenfläche in dem bei jedem Bad angegebenen Verhältnis stehen, die vorgeschriebene und eingehaltene Badspannung ein Mass und Kontrolle für die an der Waare herrschenden Stromdichte (siehe Wilh. Pfanhauser, Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierung. IV. Auflage 1900 S. 179) vorausgesetzt, dass die richtige Elektroden-Entfernung, allgemein mit 15 cm angegeben, eingehalten wird.

Sobald die Elektroden-Entfernung (annähernd gleichbedeutend mit der Entfernung von Anoden- und Waarenstange) eine Veränderung erfahrt, muss auch die Badspannung dementsprechend verändert werden und zwar vergrossert oder vermindert, je nachdem die Elektroden-Entfernung vergrossert oder vermindert wird.

So hat z. B. für ein Nickelbad, für welches angegeben ist:

Badspannung bei 15 cm Elektrodenentfernung: 3,6 Volt.

Stromdichte: 0,3 Ampère.

Aenderung der Badspannung für je 5 cm Aenderung der Elektroden-Entfernung: 0,52 Volt.

Die Badspannung hat für eine Elektroden-Entfernung von 25 cm

$3{,}6 + (2 \times 0{,}52) = 4{,}64$ Volt zu betragen, wenn das Verhältnis von Kathoden- zu Anodenflache etwa 2 : 1 sein soll. Aus den in dem erwähnten Werk angegebenen Gründen ist nun aber, fall seine kleinere Waarenfläche einer grossen Anodenfläche gegenübergestellt wird, die auf diese Weise berechenbare Badspannung, (die mit einem Voltmesser zu kontrollieren ist) nicht mehr stichhaltig, sondern es konnte in diesem Falle, würde man die zu errechnende Badspannung mit Hilfe des Badstromregulators und unter Beobachtung der Angabe des an jedes Bad anzuschliessenden Badvoltmeters, thatsächlich erteilen, die Stromdichte leicht die obere Grenze der zulässigen Stromdichte übersteigen, das elektrolytisch niedergeschlagene Nickel würde in Schwammform entweder als solches nur auf den äussersten Kanten der Ware oder auf deren ganzen Flache als missglückte Vernickelung ausfallen.

Es ist also in dem Falle, dass eine kleine Warenfläche einer zu grossen Anodenfläche gegenübergestellt wird, die Badspannung zu verringern, oder aber, will man sicher arbeiten, so sind neben dem betreffenden Warenstück soviel Anoden zuzuhängen, bis das richtige Verhältnis erreicht ist. Sind anderseits kleine Massenartikel in einer Elektroplattiertrommel oder in einem Korb zu elektroplattieren, so ist die Badspannung auch bei richtigem Verhältnis der Elektrodenflächen zu vermehren oder aber es sind mehr Anoden einzuhängen.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Speise - Vorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate u. dgl. — Henry Carmichael in Boston. — D. R. P. 112818.

Die Speisevorrichtung soll in erster Linie dazu dienen, elektrolytischen Zersetzungsapparaten die zu elektrolysierende Flüssigkeit gleichmässig und unabhängig von dem Niveau im Vorratsbehälter zuzuführen.

Zu diesem Zweck sind auf einer über dem Vorratsbehälter befindlichen Welle Speisepfeifen angebracht, welche bei der Drehung der ersteren Flüssigkeit aus dem Behälter entnehmen und intermittierend an den Zersetzungsbehälter abgeben. Um nun zu bewirken, dass die dem Zersetzungsbehälter zugeführte Flüssigkeitsmenge unter allen Umständen die gleiche bleibt, sind die Raumverhältnisse zwischen dem Kopf und dem Rohr der Pfeifen so gewählt, dass der Inhalt der Pfeife beim Beginn des Heraustretens der Schöpföffnung aus dem Vorratsbehälter grösser ist als beim Beginn der Entleerung nach dem Zersetzungsbehälter.

Da der Kopf der Pfeife inhaltlich viel grösser ist, als das Rohrende, und ausserdem unter einem spitzen Winkel abgeschnitten ist, so fliesst bei der Drehung der Welle aus dem Pfeifenkopf so lange Flüssigkeit in den Vorratsbehälter zurück, bis die Pfeife bei ihrer Drehung den Punkt erreicht hat, bei welchem sie sich in den Zersetzungsbehälter zu entleeren beginnt. In diesem Augenblick steht aber die Flüssigkeit im Pfeifenkopf in gleicher Hohe mit dem inneren Rand der Schöpföffnung, so dass also aus dieser keine Flüssigkeit mehr in den Vorratsbehälter zurückfliessen kann. — Die Flüssigkeitsmenge, die aus dem Vorratsbehälter in den Zersetzungsbehälter übergeführt wird, muss daher stets die gleiche sein.

Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material mittelst elektrischer Widerstandserhitzung. — Electric Reduction Co. Limited in London. — D. R. P. 112832.

Das Verfahren zur Gewinnung von Phosphor aus Phosphaten und anderem phosphorhaltigem Material

mittelst elektrischer Widerstandserhitzung besteht darin, dass man das Ausgangsmaterial unter Benutzung des Verfahrens nach Patent 107736 unbedeckt der der Bestrahlung mittelst eines in einer geschlossenen Kammer allseitig frei angeordneten elektrischen Widerstandes, z. B. eines Kohlenstiftes, unterwirft. Auf diese

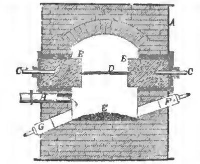


Fig. 9.

Weise wird heftiges Aufwallen der Masse und Verunreinigung der Phosphordämpfe durch Kohlenstaub verhütet.

Der Ofen besteht aus einer Kammer *A* mit den in die Wände eingesetzten Kohlenblöcken *B* zum Anschluss an die Leiter *C C*. Die Kohlenstange *D* verbindet die Kohlenblöcke leitend.

Die Beschickung *E* wird durch *F* auf die Kammersohle gebracht, die Rückstände werden durch *G* abgezogen, die Phosphordämpfe entweichen durch *H*.

Verfahren zur Nutzbarmachung von in elektrischen Sammlern aufgespeicherter elektrischer Energie an von der Ladungsstelle entfernten Orten. — The Preiss Electric Storage Syndicate Limited in Adelaide, Süd-Australien. — D. R. P. 112889.

Die Elektroden werden mit einem aufsaugungsfähigen Stoff umkleidet, in welchem nach der Herausnahme der Elektroden aus der Ladungsbatterie eine genügende Menge des Elektrolyten zurückbleibt. Nach Abtropfen des überschüssigen Elektrolyten werden die Elektroden ohne weiteres Trocknen nach der Verwendungsstelle befördert und hier mit an dieser vorhandenen Gegenelektroden, z. B. Zinkelektroden, zu einer Entladungsbatterie dicht zusammengebaut.

Elektrolytisches Raffinieren von Rohnickelschmelzen. — Urbain le Verrier in Paris. — D. R. P. 112890.

Die wesentlichen Unterschiede des Verfahrens von den früheren Verfahren bestehen darin, dass die Elektrolyse im neutralen oxydierenden Bade erfolgt, während früher mit stark sauren oder stark alkalischen Bädern gearbeitet wurde.

Als Anoden werden hierbei die Rohnickelspeisen (Ferronickel, Nickelschmelse, Rohnickel), als Kathode eine Platte aus reinem Nickelblech oder jedem anderen passenden Leiter benutzt.

Die Elektrolysierflüssigkeit enthält zweckmässig 10 % eines löslichen Nickeldoppelsalzes, z. B. Nickelammoniumchlorid unter Zusatz von 5 % Natriumchlorid.

Die Verhältnisse lassen sich variieren, doch hat sich das angegebene am besten bewährt. Von Zeit zu Zeit giebt man etwas Alkali oder Erdalkali- (Calcium-) Hypochlorid oder ein anderes Oxydationsmittel zu. Dies hat den Zweck, etwa vorhandenes Eisenoxydul zu Oxyd zu oxydieren.

Bei diesem Verfahren gelingt es, alles Eisen in Form von gelbem Oxydhydrat auszufällen, während das Nickel sich rein an der Kathode abscheidet.

Ein Ueberschuss von Hypochlorid ist zu vermeiden, da sonst Nickel als Ni_2O_3 mitgerissen wird.

Apparat zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen — James Hargreaves in Farnworth-in-Widnes, Lancaster, England. — D. R. P. 113055.

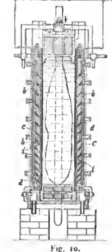


Fig. 10.

Der zur Ausführung der durch Patent 76047 geschützten Elektrolyse von Salzlösungen geeignete Apparat ist durch die Anordnung einer Reihe geneigter von der Wandplatte *c* bis zur Kathodenoberfläche *d* reichender Metallstreifen oder Platten *b* in der Kathodenkammer gekennzeichnet. Durch diese wird die Kathode in dichter Berührung mit dem Diaphragma gehalten und der kondensierte Dampf gegen die Kathodenoberfläche derart gerichtet, dass das Kathodenprodukt vollständig und leicht von der Kathode entfernt wird. Die Befestigung der geneigten Metallstreifen an der Wandplatte geschieht durch Einbetten dieser Streifen in Kitt oder Cement, wobei zugleich Wärmeverlust aus der Zelle vermieden wird. An der unteren Kante *i* haben die schräg gerichteten Streifen oder Platten *b* Auszahnungen oder Oeffnungen, welche dem Dampf oder den Gasen freien Durchgang über der Oberfläche der Kathode ermöglichen.

Verfahren zur Erzeugung metallischer Niederschläge auf Metallen ohne äussere Stromzuführung. — Eduard Mies in Heidelberg. — D. R. P. 113452.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung kochender Bäder, welche die niederzuschlagenden bezw. zu gewinnenden Metalle (Blei, Zink, Zinn, Nickel, Antimon, Eisen etc.) in Form von Salzen in Verbindung mit

einem Salze der elektropositiveren Metalle (Eisen, Zink, Mangan, Uran, Zirconium, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Antimon) gelöst enthalten, soweit letztere die Eigenschaft haben, zwischen dem eingetauchten Metall und sich einen elektrischen Strom zu erzeugen, so dass der eingetauchte Gegenstand der negative, sie selbst der positive Pol sind.

Das negativere Metall scheidet sich hierbei so lange aus, als der zu überziehende Metallgegenstand in der Badflüssigkeit hängt. Besteht der Gegenstand z. B. aus Kupfer und soll er einen Ueberzug erhalten, so wirkt zuerst das Kupfer, sodann das aufgeschlagene Metall als negativer Pol (im Gegensatze zum Ansiedeverfahren, bei welchem das aufgeschlagene Häutchen neutral ist, weswegen kein weiterer Niederschlag stattfindet).

Galvanische Binde. — Philipp Lorenz Schmidt in Worms. — D. R. P. 113188.

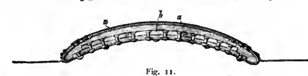


Fig. 11.

Die Binde besteht aus einem flachen, der Körperform angepassten Gehäuse, dessen Hauptwände mit Elektroden ausgelegt sind (*b*), bezw. selbst die Elektroden bilden (*a*). Der Zwischenraum ist mit einem Elektrolyten ausgefüllt. Die Binde besitzt verhältnismässig grosse, der Einwirkung der Luft nicht ausgesetzte Elektrodenflächen.

Verfahren der elektrochemischen Metallfärbung. — Josef Rieder in Leipzig. — D. R. P. 113453.

Das Verfahren beruht dem Prinzip nach auf der Anwendung eines gelatinösen Elektrolyten, d. h. einer Salzlösung, welche durch Zusatz geeigneter Materialien, z. B. Leim, Gelatine mit oder ohne Glycerin, Agar-Agar und anderen Stoffen mit ähnlichen Eigenschaften gelatiniert worden ist, und in welchen der zu färbende Metallgegenstand eingegossen ist.

Dient nun dieser Metallgegenstand, nachdem der Elektrolyt vollkommen erstarrt ist, bei der Elektrolyse in bekannter Weise als Anode, so wird damit erreicht, dass eine Diffusion zwischen dem zersetzten und dem unzersetzten Elektrolyten, wenn auch nicht ganz aufgehoben, so doch stark behindert ist, sowie ferner, dass die an der Anode gebildeten Gase weder entweichen noch von dem Elektrolyten absorbiert werden können.

Die so gebildeten Gase geben nun mit der Metalloberfläche entsprechende Verbindungen ein, die unter Umständen durch dem Elektrolyten beigegebene Reagentien noch während des Entstehens in andere übergeführt werden; ist Metall und Elektrolyt entsprechend gewählt, so entstehen unlösliche Verbindungen, die dem Gegenstand eine charakteristische Färbung erteilen.

Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen unter Anwendung einer Quecksilberkathode. H. Müller in Aachen. — D. R. P. 113603.

Das Verfahren besteht in der Benutzung eines erforderlichenfalls kreisenden Pressluftstromes bei der Elektrolyse von Alkalisalzen mit Benutzung einer Quecksilberkathode und mit beständiger Zerlegung des gebildeten Amalgames und bezweckt die Erzielung eines beständigen Kreislaufes des Quecksilbers bezw. des Amalgams mit gleichzeitigem Kreislauf der Alkalilauge. Eine Ausführungsform des Verfahrens ist durch die Verbindung mit einer fortwährenden regulierbaren Abscheidung und Abführung des bereits hinlänglich angereicherten Anteiles von dem kreisenden Laugestrom unter gleichzeitiger Ersetzung desselben durch frisches Wasser gekennzeichnet.

Sammlerelektrode. — Thomas Bengough in Toronto, Canada. — D. R. P. 113725.

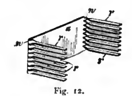


Fig. 12.

Die wirksame Masse der Elektrode liegt zwischen den Streifen *r* der Platte *a*, die dadurch hergestellt sind, dass die Platte *a* an ihren Enden mit Einschnitten versehen ist, und die so entstandenen Streifen rechtwinklig umgebogen sind, wobei gleichzeitig die Streifen an ihrer Wurzel *w* um 90° verdreht sind. Durch Ineinandersetzen mehrerer Elektroden von abnehmender Grösse wird ein Elektrodenstapel gebildet.

Verfahren zur Herstellung positiver Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner in Stockholm. — D. R. P. 113726.

Das Verfahren dient zur Herstellung von Elektroden, deren wirksame Masse aus Sauerstoffverbindungen des Silbers besteht, und die besonders bei den durch Patent 110210 geschützten Primär- wie Sekundärelementen mit unveränderlichem Elektrolyten Verwendung finden sollen. Auf ein als Masseträger dienendes Drahtnetz aus einem gegen Alkali widerstandsfähigen Metall wird eine aus fein zerteiltem Silber oder dessen Verbindungen bestehende, mit Chlorsilber gemischte Masse ausgebreitet, sodann festgepresst und schliesslich getrocknet. Darauf wird die so hergestellte Elektrode bis zum Schmelzpunkt des Chlorsilbers oder über diesen hinaus erhitzt und sodann als Kathode behufs Entziehung des Chlors und der etwa mit dem Silber in Verbindung stehenden Radikale in ein Alkalibad gesetzt. Nach dieser Behandlung weist die Elektrode reines Silber als vollkommen zusammenhängende Masse auf. Dieses wird schliesslich, indem die Elektrode in einem neuen Alkalibad als Kathode dem elektrischen Strom ausgesetzt wird, in Silberoxyd und Silbersuperoxyd umgewandelt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Kapp, Gisbert. Elektrische Wechselströme. Autorisierte deutsche Ausgabe. Von Hermann Kaulmann, Ingenieur. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Figuren. Dritte verbesserte Auflage. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis brosch. M. 2.—. geb. M. 2.75.

Es ist wohl kaum nötig, einem Werke, das aus der Feder eines so hervorragenden Elektrotechnikers stammt, wie der Verfasser es ist, noch empfehlende Worte mit auf den Weg zu geben. Dasselbe behandelt in klarer und vortrefflicher Darstellung alles, was dem Elektrotechniker vom Wechselstrom zu wissen nötig ist. Dass in so verhältnismässig kurzer Zeit eine dritte Auflage nötig wurde, ist ein erneuter Beweis für die Beliebtheit, dessen sich das Werk erfreut, und es sei auch unseren Lesern als ein guter und zuverlässiger Führer für alle, welche das Wesen der Wechselströme an Hand einer klaren und guten Anleitung studieren wollen, bestens empfohlen.

Riedel, Karl. Die Wechselstrom-Maschinen und die Drehstrom-Maschinen. Für Elektrotechniker, Monteure, Mechaniker, Schlosser zum Selbststudium in leicht verständlicher Darstellung. Mit 120 Textfiguren und 12 Tafeln. Leipzig 1900. Verlag von Oskar Leiner. Preis brosch. M. 3.50; geb. M. 4.50.

Boehmer, Erich von. Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Patentamtes. **Offenkundiges Vorbenutztsein von Erfindungen als Hindernis für die Patenterteilung und als Nichtigkeitsgrund für Patente.** Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis M. 3.—.

Hackethal, L. Telegraphendirektor a. D. **Ueber den Schutz der Schwachstromanlagen, insbesondere der Fernsprechbetriebe gegen die störenden und zerstörenden Einwirkungen der Starkstromanlagen.** Druck der Vereinsbuchdruckerei zu Hannover. E. G. m. b. H. 1900.

Wichelhaus, Dr. H. Geheimer Regierungsrat, Professor u. Direktor des Technologischen Instituts der Universität zu Berlin. **Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit.** Zweite durch Nachträge ergänzte Auflage. Braunschweig 1900. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis 80 Pfg.

Das kleine Werkchen stellt eine Arbeit von höchster Bedeutung dar. Dürfte es doch, wie kein zweites, geeignet sein, die nationalökonomische Bedeutung der Entwicklung der Chemie klarzustellen. Es ist auf die Bedeutung und Entwicklung der hauptsächlichsten Zweige der chemischen Grossindustrie auf Grund zahlreicher Statistiken und sonstigen zuverlässigen Materials eingegangen und so ein Ueberblick geschaffen, der an Klarheit nichts zu wünschen übrig lässt. Möge das für alle Kreise interessante Werkchen in erster Linie den Zweck erfüllen, den Verfasser im Vorwort ausspricht, nämlich denjenigen, die über Verwendung von Staatsgeldern zu entscheiden haben, heweisen, dass jedes für Errichtung und Unterhaltung von Laboratorien aufgewendete Kapital sich tausendfältig verzinst.

Rudolphi, Dr. Max. Privatdozent an der Grossherzoglich Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Einführung in das physikalische Praktikum.** Mit 43 in den Text gedruckten Figuren. Göttingen 1900. Verlag von Vandenhoeck & Ruprecht. Preis M. 3.20.

Bersch, Dr. Josef. Lexikon der Metalltechnik. Handbuch für alle Gewerbetreibenden und Künstler auf metallurgischem Gebiet. Mit 260 Abbildungen. Wien, Pest, Leipzig, A. Hartlebens Verlag. Preis M. 12.50.

Das Lexikon enthält in alphabetischer Reihenfolge eine hinreichend ausführliche Erklärung aller Ausdrücke, welche auf die Metalltechnik Bezug haben, sei es nun welcher Zweig auch immer derselben. Es ist ebensowohl der Grossbetrieb, das Hüttenwesen, wie der Kleinbetrieb in eingehendster und sorgfältigster Weise berücksichtigt. Die Zusammenstellung eines so umfangreichen Stoffes war eine mühsame Arbeit, sie ist aber in glänzender Weise und wohl fast lückenlos, wie wir uns durch zahlreiche vorgenommene Stichproben überzeugt haben, gelungen. Wo es nötig war, sind dem Texte zur Erläuterung Figuren beigegeben, die wesentlich zur Erleichterung des Verständnisses beitragen. Das Werk ist bis auf die Neuzeit fortgeführt, und es sind in ihm auch die letzten und jüngsten Errungenschaften derselben enthalten. Bei der Bedeutung der Metalltechnik für das gesamte Kulturleben und bei Berücksichtigung des Umstandes, dass die Litteratur dieses Gebiets, wie kaum bei einem zweiten, in den verschiedensten, teils wissenschaftlichen, teils technischen Zeitschriften, ferner in Werken, die in den verschiedensten Sprachen erschienen sind, zerstreut ist, ist das Erscheinen eines so vollkommenen und umfassenden Sammelwerkes sicherlich mit Freuden zu begrüssen, und wir wollen deshalb nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit unserer Leser auf dieses empfehlenswerte Werk zu lenken.

Schwartze, Theodor. Katechismus der Elektrotechnik. Ein Lehrbuch für Praktiker, Chemiker und Industrielle. 7. vollständig umgearbeitete Auflage mit 286 in den Text gedruckten Abbildungen. Leipzig 1901. Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber. Preis in Originalleinenband 5 Mk.

Ein trotz aller technischen Fortschritte jedenfalls erst im Anfang einer grossen Entwicklungsepoche stehender Stoff ist hier auf dem Raum von 30 Bogen in erfreulich klarer Darstellungsweise erschöpfend behandelt. In der neuesten, nun schon 7. Auflage seines Lehrbuchs für Praktiker, Chemiker und Industrielle ist der Verfasser bestrebt gewesen, nach den allerneuesten wissenschaftlichen Ergebnissen der Elektrizitätslehre immer mit Rücksicht auf die Elektrotechnik Rechnung zu tragen. In 25 Kapiteln behandelt der Autor mechanisch-physikalische Grundsätze, absolutes Masssystem, elektrische und magnetische Masseinheiten, die Grundgesetze der Elektrostatik, den elektrischen Gleichstrom, Stromverzweigungen, Thermoelektrizität, Elektromagnetismus, Elektrodynamik, Induktionserscheinungen, Messung des elektrischen Widerstandes, der Elektrizitätsmenge und der Stromstärke und von Potentialen, technische Mess- und Kontrollapparate, die elektrischen Strommaschinen, Transformatoren, Elektromotoren, elektrische Beleuchtung, Stromleitung, Stromverteilung, Kraftübertragung in die Ferne, elektrische Eisenbahnen und die Methoden der Elektrolyse. Litteraturverzeichnis, Register und geschichtliche Einleitung erhöhen den Nutzen des auch durch fast 300 Abbildungen höchst instruktiven Buches.

Wender, Prof. Dr. N. Die Kohlensäure-Industrie. Berlin 1901. Verlag von Max Brandt.

Das vorliegende Werk giebt uns eine sehr klare und vollständige Uebersicht über die Entwicklung und den gegenwärtigen Stand der gesamten Kohlensäure-

Industrie, wozu der Verfasser mit grossem Fleiss aus allen Ländern Daten gesammelt und in übersichtlicher Weise zusammengestellt hat. Mit besonderer Ausführlichkeit und Gründlichkeit ist die zunächst interessierende Kohlensäure-Industrie im deutschen Reiche abgehandelt worden, und wir verweisen alle unsere Leser, welche sich für diesen wichtigen Zweig der chemischen und elektro-chemischen Industrie interessieren, auf das vorliegende Werk.

Wietz, H. und Erfurth, C. Hilfsbuch für Elektropraktiker. Mit 314 Figuren im Text und 2 Tafeln auf einer Eisenbahnkarte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Leipzig 1901. Verlag von Hachmeister & Thal. Preis in Taschenformat elegant gebunden, 3 Mk.

Wir haben bereits im vorigen Jahrgang unserer Zeitschrift (siehe diese Zeitschrift, Jahrgang VI, Seite 73) auf die vielen Vorzüge dieses Werkes hingewiesen. Es ist sicherlich ein gutes Zeichen, dass dasselbe in so kurzer Zeit eine neue Auflage erlebte, und wenn auch seit dem Erscheinen der ersten Auflage nur ein kurzer Zeitraum verflossen ist, so hat infolge des raschen Fortschreitens der Elektrotechnik doch eine ganze Anzahl von neuen Kapiteln Neuaufnahme gefunden. Ebenso sind die Figuren bedeutend vermehrt worden und durch Hinzufügung eines Fachregisters ist das Nachschlagen wesentlich erleichtert worden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21g. M. 17610. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Frederic de Marce, Brüssel, 122 Boulevard Leopold II.

Kl. 12l. A. 6625. Verfahren zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker, Niagara-Falls, 424 Pine Avenue, Niagara County New-York, V. St. A.

Kl. 21h. E. 6983. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. Zus. z. Anm. E. 6626. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 40a. S. 13098. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung löslicher Metallanoden. — Société des Piles Electriques, Paris.

Kl. 40a. S. 13672. Verfahren zur Gewinnung von Metall und Schwefel aus Schwefelerzen und Schwefelmetallen durch schmelzflüssige Elektrolyse. — James Swinburne, London.

Kl. 12p. M. 18006. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Trepinon. — Firma E. Merck, Darmstadt.

Kl. 21f. N. 14062. Vorrichtung zum Vorwärmen elektrischer Glühkörper aus Leitern zweiter Klasse. — Julius Rund, Charlottenburg, Berlinerstrasse 110.

Kl. 21h. E. 6984. Elektrischer Ofen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12f. A. 6624. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Anm. A. 6623. — Charles Ernest Acker, 424 Pine Avenue, Niagara-Falls, Niagara County New-York, V. St. A.

Kl. 48a. P. 11174. Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — Carl Patzky, Berlin, Prinzenstr. 100.

Kl. 21h. V. 3725. Verfahren zur Herstellung elektrischer Heizkörper. — Adolf Vogt, London.

Kl. 21f. A. 6975. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern zum Anwärmen von elektrischen Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. S. 13273. Elektrolyt-Glühlampe. — Thomas Shearman, New-York, V. St. A.

Erteilungen.

Kl. 21b. 116675. Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — B. Jonas, Berlin, Emdenerstrasse 11.

Kl. 12q. 116871. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Chemische Fabriken vormals Weiler ter Meer, Uerdingdingen a. Rh.

Kl. 21b. 116837. Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — R. Krayn, Berlin, Johannisstr. 7.

Kl. 21f. 116822. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle. — Dr. A. Schenk, Bergedorf bei Hamburg.

Kl. 21f. 116931. Verfahren zur Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 21f. 116932. Verfahren zur Herstellung einer leitenden Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. Zus. z. P. 116931. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 12q. 117007. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. 117031. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Metalloxyden für elektrische Glühlampen. — Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 40a. 117054. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. — Dr. M. Kugel, Berlin, Schöneberger-Ufer 40.

Kl. 12h. 117129. Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim.

Kl. 21f. 117171. Vorrichtung zum Erhitzen eines Nernst'schen oder ähnlichen Glühkörpers, bei welcher der Glühkörper nicht auf seiner ganzen Länge gleichzeitig, sondern von einem Ende zum andern fortschreitend erhitzt wird. — »Voltohm«, Elektrizitätsgesellschaft A. G., München, Schillerstr. 28.

Kl. 40a. 117067. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. G. Eschellmann, St. Petersburg.

Kl. 48a. 117097. Verfahren zur Herstellung ebener Flächen auf gegossenen oder gewalzten Metallplatten auf galvanoplastischem Wege. — J. Rieder, Leipzig, Raaltsche Gasse 11.

Kl. 21f. 117214. Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Bogenlicht. — E. Rasch, Potsdam, neue Königstrasse 30.

Kl. 21f. 117317. Selbstthätige Anlassvorrichtung für Elektrolytlampen. — E. Rasch, Potsdam, neue Königstrasse 30.

Kl. 48a. 117233. Verfahren zum elektrolytischen Niederschlagen von Metallen. — E. L. Desolle, Epinay-sur-Seine.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 3.** **1. Juni 1901.**

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.*

Die Praxis der Cyanid-Prozesse der Goldgewinnung hat Veranlassung gegeben zur Entdeckung vieler wichtiger Widersprüche ähnlicher chemischer Analogieen, welche sowohl die Theorie wie die Praxis der Kunst durch scharfsinnigere und schwieriger zu machende Unterscheidungen verdunkeln, als es diejenigen sind, welche die alten Metaphysiker erfreuten. Noch hat die Natur selbst diese Unterschiede hervorgerufen, und wenn wir hoffen, auf dieser modernen Jagd nach dem goldenen Fliess Erfolge zu erzielen, müssen wir imstande sein, ihr durch die Windungen des Labyrinthes zu folgen.

Diese Frage tritt in so vielen Gestalten auf, dass ich versuchen will, jetzt nur eine davon in Betracht zu ziehen, welche aber viele andere berührt.

Bei der Prüfung meiner Schrift »Ueber die Lösung und die Fällung des Goldcyanids«[1]) gesteht Mr. E. B. Wilson ein[2]), dass »in den Goldlösungen von alkalischen Cyaniden die verschiedenen Reaktionen bezüglich ihrer Ordnung und Intensität durch die relativen Lagen der Elemente bestimmt sind, welch letztere wiederum durch die elektrochemischen Reihen oder die Reihen der Volta-Spannung beeinflusst sind.

In modifizierter Form ist dieser Zustand wirklich wahr. Das heisst, die Differenz des elektrischen Potentials in irgend einem geschlossenen Stromkreise bestimmt die Natur der daraus folgenden Reaktionen. Aber die Sache ist nicht so einfach, wie Mr. Wilson annimmt. Neue Untersuchungen zeigen, dass die Reihenfolge der Metalle in den elektrochemischen Reihen nicht nur von der Natur der Elemente selbst abhängt, sondern auch von der chemischen Zusammensetzung der Lösung, in welcher sie sich befinden, von dem Grade ihrer Konzentration, ihrer Temperatur, von den entstehenden Gasen und von dem Druck.

Wenn alle diese Bedingungen nicht im Einklang sind, so sind die aus den elektrochemischen Reihen gezogenen Schlüsse wohl geeignet, irrezuführen.

Diese Reihe, welche durch Mr. Wilson von Gore angeführt wird, ist folgende:

3. Kalium,	12. Mangan,
4. Natrium,	13. Zink,
8. Calcium,	15. Eisen,
9. Magnesium,	20. Blei,

[1]) Trans., XXVI, 735.
[2]) Trans., XXVII, 821.

24. Kupfer,	39. Stickstoff,
25. Wasserstoff,	40. Arsen,
27. Silber,	43. Schwefel,
28. Antimon,	45. Brom,
29. Tellurium,	46. Chlor,
31. Gold,	47. Sauerstoff.
37. Kohlenstoff,	

Diese Reihe zeigt genau den Unterschied der Potentialdifferenz in vielen Lösungen, besonders in sauren Lösungen, aber die Anwendung derselben zur Vorherbestimmung der Wirkung von Cyanid-Lösungen zieht mehrere schwere Irrtümer nach sich, deren einer in der Annahme besteht, dass die Natur der Lösung, in der Substanzen sich befinden, ohne Wirkung auf die Reihenfolge der Reihe ist.

Die bemerkenswerte Wirkung von Cyankalium-Lösungen auf die relative Lage der Substanzen in den elektrochemischen Reihen zeigte zuerst Professor Jacoby, welcher am 21. August 1844 die Aufmerksamkeit der Petersburger Akademie der Wissenschaften auf die Thatsache lenkte, dass, wenn das Zink und die Schwefelsäure im Daniell-Element von Silber und einer Cyankalium-Lösung ersetzt wird, ein starker Strom entsteht und das Kupfer niedergeschlagen wird. Gewöhnlich und gemäss dem gebräuchlichen Schluss aus den obigen Reihen, fällt Kupfer das Silber aus seinen Lösungen; hier jedoch war eine Kombination vorhanden, in welcher Silber das Kupfer fällte.

Im folgenden Jahre veröffentlichte Poggendorff[1]), dass er durch seine (jetzt wohlbekannte) »Kompensations-Methode« die elektrochemische Reihe in einer Lösung von 1 Teil Kalium-Cyanid und 8 Teilen Wasser, d. h. in einer 12,5prozentigen Cyan-Kalium-Lösung, gefunden hätte, welche folgendermassen lautet:

1. Zink-Amalgam,	9. Blei,
2. Zink,	10. Quecksilber,
3. Kupfer,	11. Palladium,
4. Cadmium,	12. Wismut,
5. Zinn,	13. Eisen,
6. Silber,	14. Platin,
7. Nickel,	15. Gusseisen,
8. Antimon,	16. Kohle.

Gore untersuchte ebenfalls diesen Gegenstand und erhielt ähnliche Resultate; nur zeigte er, dass die Reihenfolge von der Konzentration und der Temperatur abhängt, und dass unter diesen Bedingungen Gold mehr oder weniger elektropositiv sein kann als Silber.

[1]) Annalen, Bd. 66, S. 597, 1845.

Die so entdeckten Variationen in der relativen Lage der Metalle in den elektrochemischen Reihen macht die Anwendbarkeit zur Vorherbestimmung von chemischen Reaktionen unmöglich, und obgleich eine grosse Menge von experimentellen Daten angehäuft ist und die schärfsten Denker sich mit diesem Problem beschäftigt haben, fand man viele Jahre hindurch keine Erklärung dieser Anomalieen.

Erst innerhalb der letzten 10 Jahre ist ein Schlüssel zu dem Geheimnis entdeckt worden, und dieses Resultat ist nur durch die vereinten Anstrengungen von einer Reihe von Männern möglich gewesen, welche den Gegenstand von der rein spekulativen Seite behandelten, ohne an praktische Anwendungen zu denken.

Jetzt, wo aus diesen Arbeiten etwas Annehmbares herausgekommen zu sein scheint, habe ich geglaubt, dass ein kurzer Abriss über den ungeheuren Fortschritt, welcher in den letzten 10 Jahren in der elektrochemischen Theorie gemacht worden, allen denjenigen von Nutzen sein könnte, welche zu viel mit praktischen Einzelheiten beschäftigt gewesen sind, um theoretischen Untersuchungen für dieselben zu folgen. Ein solcher Abriss wird auch die folgende experimentelle Arbeit klarer machen.

I. Abriss der Entwicklung der modernen elektrochemischen Theorie.

Analytische Untersuchung. Bei der Entwickelung elektrochemischer Theorie ist die Untersuchung an der Hand der reinen Mathematik mit den experimentellen Methoden des Chemikers und Physikers mit den glücklichsten Resultaten kombiniert worden.

Der Hervorragendste unter den Mathematikern auf diesem besonderen Gebiete ist Professor J. Willard Gibbs der Yale-Universität, dessen Arbeit zu wenig bekannt und von seinen Landsleuten, selbst von seinen eigenen Kollegen, zu wenig gewürdigt wird. Seine Abhandlungen, welche in den Transactions of the Connecticut Academy of Science veröffentlicht worden und rein mathematischer Natur sind, erregten in diesem Lande wenig Aufmerksamkeit, fanden aber durch die deutsche Uebersetzung des Professors Ostwald bald die richtige Würdigung. Man weiss jetzt in Europa, dass er viele wichtige Entdeckungen zuerst gemacht hat. Seine Voraussagungen betreffs der Gesetze, welche Stoff und Energie regieren, sind, soweit die Versuche angestelllt worden sind, als richtig nachgewiesen worden. Es ist unmöglich, hier einen hinlänglichen Be-

griff von der Arbeit dieses grossen Mannes zu geben, aber er wird stets als Führer in der Anwendung der mathematischen Analysis auf die einschneidendsten physischen und chemischen Probleme anerkannt werden.

Die »Ionen«. Während Gibbs und Helmholtz sich mit der mathematischen Seite der Frage beschäftigten, verfolgten Daniell, Kohlrausch, Hittorf und viele andere den von Faraday erschlossenen experimentellen Weg. Faraday hatte stets angenommen, dass der elektrische Strom durch eine Lösung durch abgelöste Stoffpartikel hindurchgeführt wird, von denen jedes seine eigene elektrische Ladung besitzt. Diesen wandernden Stoffteilchen gab er den Namen »Ionen«. Diejenigen, welche sich in der Richtung der positiven Elektrizität bewegen, nannte er »Kathionen« und diejenigen, deren Bewegung in entgegengesetzter Richtung erfolgt, »Anionen«. Die Elektroden bezeichnete er als die »Kathode«, nach der die Kathionen wandern, und die »Anode«, nach der die Anionen sich begeben. Diese Unterscheidungen sind von der grössten Wichtigkeit gewesen; ihr Wert und ihre Bedeutung sind durch die Arbeiten Daniell's und vor allem durch die klassischen experimentellen Untersuchungen von Hittorf noch mehr dargethan worden.

Der letztere zeigte ohne jeden Zweifel, dass der Durchgang des Stromes von einem thatsächlichen Uebergang der Kathionen und Anionen durch die Lösung in entgegengesetzten Richtungen stattfand. Er und seine Nachfolger wiesen nach, dass diese Ionen bisweilen einfache Elemente sind, wie Natrium, Kalium, Silber, Kupfer u. s. w., bisweilen auch aus zusammengesetzten Molekülen bestehen, wie SO_4, NH_4, NO_3 etc. So wäre bei gewöhnlichem Salz die Kathode Natrium, die Anode Chlor, bei salpetersaurem Natrium die Kathode Natrium, die Anode NO_3. Er bewies diese Verhältnisse durch geistreiche experimentelle Methoden, welche noch heute wegen ihrer Einfachheit und Sicherheit Bewunderung erregen.

Hittorf zeigte ebenfalls, dass bei Kalium-Silber-Cyanür die Hauptkathode nicht Silber, sondern Kalium war, welches allein in der Richtung des positiven Stromes wanderte. Das Silber wanderte in entgegengesetzter Richtung mit dem Cyan und der negativen Elektrizität und bildete das Anion $AgCy_2$. Er erklärte die Reduktion des Silbers, welche an der Kathode stattfindet, aus der sekundären Reaktion, welche entsteht, wenn das Kalium-Ion an der Kathode niedergeschlagen wird und ein Aequivalent Silber aus dem Silbercyanid verdrängt.

Dieser Versuch ist so wichtig, dass er im folgenden ausführlicher betrachtet werden soll. Es genügt hier die Erwähnung, dass er bewies, dass, während ein Aequivalent Silber an der Kathode niedergeschlagen wurde, der angrenzenden Lösung jenes Aequivalent entzogen wurde, und zu gleicher Zeit ein besonderes Aequivalent von Kalium sich in der Form von Kaliumhydroxyd vorfand, während die Anode durch ein Aequivalent Silber und zwei Aequivalente Cyangas vergrössert wurde.

Daraus folgt unwiderruflich, dass das Kathion Kalium und Anion $AgCy_2$ ist. Er bewies auch, dass die Ionen mit verschiedenen, mässigen und leicht messbaren Geschwindigkeiten wandern.

Molekulare Leitungsfähigkeit. Inzwischen machten Kohlrausch, Ostwald und andere langwierige und anscheinend erfolglose Untersuchungen über die elektrische Leitungsfähigkeit der Lösungen bei zunehmender Verdünnung. Die spezifische Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen ist gewöhnlich viel kleiner als die der konzentrierteren; als aber der Vergleich an der Hand nicht der spezifischen, sondern der molekularen Leitungsfähigkeit gemacht wurde, entdeckte man ein neues und wichtiges Gesetz.

Zur Vergleichung der molekularen Leitungsfähigkeiten von Lösungen wandte man eine unter dem Namen »Gramm-Molekül« bekannte Einheit an. Ein gegebenes Volumen v der Lösung soll ein »Gramm-Molekül« einer gegebenen Substanz enthalten, wenn es eine Anzahl von Grammen der Substanz enthält, die seinem Molekulargewicht gleich sind. So würde ein Gramm-Molekül von Cyankalium 65 Gramm betragen, vorausgesetzt, dass es in v Liter Wasser gelöst ist. Wenn $v = 1$ Liter beträgt, so würde man eine Lösung von einem Gramm-Molekül pro Liter haben.

In diesem Falle ist das Gramm-Molekül für einwertige Lösungen natürlich identisch mit einem »Aequivalent« oder einer »normalen Lösung«.

Wenn man nun die totale Leitungsfähigkeit eines Gramm-Moleküls aller Elektrolyte vergleicht, so findet man, dass mit der Zunahme des Volumens v und der Verdünnung der Lösung die totale oder molekulare Leitungsfähigkeit des ganzen Volumens der Lösung sich vergrössert, anstatt mit der Verdünnung sich zu vermindern, wie es bei der spezifischen Leitungsfähigkeit der Fall ist.

Diese Zunahme erfolgt zuerst ganz rapid; dann wird die Leitungsfähigkeit fast konstant und nimmt nur sehr wenig zu und erreicht ihr Maximum bei einem Volumen $v = \infty$.

Kohlrausch bewies durch eine vergleichende Studie dieser Resultate, dass die totale Leitungsfähigkeit einer verdünnten Lösung von der Geschwindigkeit der Ionen abhängt, und auch, dass sie sich ergiebt aus der Summe der in entgegengesetzten Richtungen sich bewegenden Kathionen und Anionen.

Osmotischer Druck. Währenddessen wurde ein Fortschritt auf einem anscheinend vollständig fremden Gebiete gemacht. Pfeffer, Professor der Botanik an der Universität Leipzig, machte eine eingehende Studie über den osmotischen Uebergang von Lösungen durch die Wände von Pflanzenzellen und fand im Jahre 1878 eine Methode, mittels welcher man bewies, dass die osmotische Aktion imstande war, gewisse bestimmte Drücke hervorzurufen. Seine Methode beruhte auf der Anwendung einer »halb-durchlässigen Membran«, durch welche das Lösungsmittel, nicht aber der gelöste Stoff hindurchgehen kann. Wenn z. B. eine am Ende mit einem porösen Thonpfropfen geschlossene Glasröhre, welche mit der halbdurchlässigen Membran von Ferrokupfercyanür überzogen wird, mit einer starken Zuckerlösung gefüllt und das untere Ende in destilliertes Wasser gesteckt wird, dringt das letztere durch die Poren des Filters hindurch, während die Zuckerteilchen, welche nicht durchgehen können, in dem Rohre zurückbleiben, und daher steigt die Lösung thatsächlich in dem Rohr in die Höhe. Pfeffer zeigte, dass der Druck, gemessen durch die Höhe der Säule, mit der Menge des in der Lösung enthaltenen Zuckers proportional war und sich mit der Temperatur vergrösserte.

Das Gas-Gesetz und der osmotische Druck. Diese Erscheinungen erklärte man lange aus der Anziehungskraft des Zuckers und Wassers; aber die Thatsache, dass der osmotische Druck proportional dem Zuckergehalt ist und mit der Temperatur steigt, veranlasste den berühmten holländischen Professor Van't Hoff zu der Annahme, dass die gelöste Substanz gerade so wirkt wie ein Gas.

Seine Begründung war etwa folgende: eine gelöste Substanz übt einen osmotischen Druck auf die begrenzende Oberfläche der Flüssigkeit aus, genau so wie ein Gas auf die Wände des das Gas enthaltenden Gefässes. Aber diese Oberfläche drückt nach innen mit einem Druck von über 1000 Atmosphären (der »Binnendruck« der Deutschen, welcher die Flüssigkeit vor einer beständigen Verdunstung verhindert). Diese Oberflächenspannung widersteht dem verhältnismässig geringen osmotischen Druck, der gewöhnlich keine bemerkenswerte Wirkung erzeugt.

Wenn aber eine halbdurchlässige Membran, durch welche Wasser hindurchgehen kann und die Zuckermoleküle filtrieren wird, zwischen die Zuckerlösung und das reine Wasser gebracht wird, so hebt der Druck der Zuckermoleküle gegen die halbdurchlässige Membran und die obere Fläche der Lösung letztere in die Höhe; und da der Zucker nicht imstande ist, irgend welchen Druck auf die Oberfläche des Wassers auf der anderen Seite der Membran hervorzurufen, tritt das reine Wasser in die Röhre durch die Membran ebenso schnell ein, wie die obere Fläche steigt.

Gemäss dem Gas-Gesetz würde sich der osmotische Druck mit der Koncentration vergrössern. Daher wandte Van't Hoff das Gasgesetz $p\,v = R\,T$ an, worin bedeutet p den Druck, v das ein Gramm-Molekül enthaltende Volumen, T die absolute Temperatur und R die Gaskonstante. Als diese Formel auf Pfeffer's Ergebnisse angewandt wurde, stellte sich eine fast vollkommene Uebereinstimmung heraus, und dasselbe Resultat wurde mit zahlreichen anderen Lösungen von organischen Substanzen erhalten. Als man jene Formel aber auf anorganische Salze oder Elektrolyte anwandte, fand man, dass der osmotische Druck grösser war als jener, der von der molekularen Konzentration angezeigt wurde. Van't Hoff drückte diese Thatsache durch die Gleichung

$$p\,v = i\,R\,T$$

aus, worin i ein Koeffizient grösser als 1 ist.

Hier war eine scheinbare Anomalie vorhanden; der osmotische Druck war anscheinend grösser als der durch Anzahl der Moleküle erzeugte, d. h. grösser als das Gasgesetz anzeigen würde. Es schien, dass man keine Fortschritte erzielen würde, doch liessen diese nicht lange auf sich warten.

Dissoziation. Arrhenius, der berühmte schwedische Physiker, kam auf einen neuen Gedanken. Vielleicht hat das Gasgesetz noch Giltigkeit, nur die Anzahl der Moleküle ist durch die Trennung einiger der gelösten Substanzen vermehrt worden. Wenn man annimmt, dass ein Teil der Moleküle gespalten wird, so dass ihre Anzahl ver-

doppelt wird, würde die Totalsumme der nunmehrigen Moleküle vermehrt und das Gasgesetz könnte angewendet werden. Arrhenius zeigte, dass ein geschlossenes Verhältnis zwischen dem Wert des Koeffizienten i und der »chemischen Wirksamkeit« der Substanz vorhanden war. Z. B. war bei den chemisch wirksamsten anorganischen Säuren dieser Koeffizient besonders gross, wie bei Chlor-Wasserstoff- und Stickstoff-Säuren. Von der Annahme ausgehend, dass in diesen Fällen die Trennung am vollständigsten war, machte er eine andere grossartige Verallgemeinerung. Er unterschied zwischen »chemisch wirksamen« und »unwirksamen« Molekülen, und behauptete, dass nur die getrennten Moleküle die »chemisch wirksamen« wären. Diese Unterscheidung hat sich als richtig erwiesen.

Der nächste Schritt war, zu zeigen, dass die Zunahme der molekularen Leitungsfähigkeit verdünnter Lösungen von dieser selben Trennung abhing, und dass die getrennten Moleküle allein an der Uebertragung des elektrischen Stromes teilnahmen. Arrhenius schloss, dass die abgetrennten Moleküle die »Ionen« bildeten, von denen Faraday nachgewiesen hatte, dass diese den Strom leiten; er schloss ferner, dass jede Trennung ein Kathion erzeugte, welches den positiven elektrischen Strom und ein Anion, welches den negativen Strom in entgegengesetzter Richtung leitete; dass diese allein an der elektrischen Uebertragung thätig waren; dass, wenn eine Substanz gänzlich untrennbar war, diese ein Nichtleiter wäre, und endlich dass ihre Leitfähigkeit der Anzahl der vorhandenen Ionen direkt proportional war.

Diese Ansicht wurde zuerst stark bestritten. Man vermutete im Widerspruch dazu, dass solche stark gebundenen Substanzen wie z. B. Chlorkalium, in gelöster

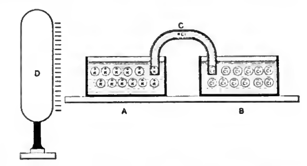


Fig. 13. Ostwalds Apparat zur Darstellung der elektrolytischen Dissoziation.

Form nicht in Kalium- und Chlor-Ionen gespalten werden könnten, und dass das Kalium das Wasser zersetzen würde. Aber die Antwort war: »Was geschieht, wenn es dennoch der Fall ist? Die einzige Wirkung würde sein, dass HCl und HKO erzeugt würde; diese würden sich wieder in H u. Cl u. K u. HO spalten und das Kalium- und Chlor-Ion würden wie vorher noch bestehen.« Prof. Ostwald von der Universität Leipzig vermutete ebenfalls, dass die Ionen eine allotrope Modifikation wären, die sich von den gewöhnlichen Elementen darin unterschieden, dass das Kathion eine positive, das Anion eine gleiche negative elektrische Ladung besass; und dass, wenn diese elektrischen Ladungen an die Elektroden abgegeben wurden, die Ionen sich in die gewöhnliche Elementenform umwandelten.

Ostwald war der erste, welcher diese neuen Ansichten verteidigte, und die durch die Theorie nun erreichte Lage verdankt viel seinem bemerkenswerten Genie für umfassende, ausführende und auslegende experimentelle Arbeit. Im Verein mit seinen Schülern, welche durch sein Beispiel angeregt wurden, hatte er eine grosse Arbeit vollendet, welche viele schwierige Punkte, ebenso schnell wie sie entstanden, aufklärte.

Fig. 13 stellt einen geistreichen Versuch des Professors Ostwald dar, um die neue Theorie klarzulegen. Zwei Gefässe, A und B, die mit einer Lösung von KCl gefüllt sind, sind elektrisch durch die in dem Siphon C enthaltene Flüssigkeitssäule mit einander verbunden. Wenn die Theorie richtig ist, wird ein grosser isolierter Konduktor D, der mit negativer Elektrizität ge-

laden ist und in die Nähe des Gefässes A gebracht wird, durch Induktion auf die in A und B befindlichen Ionen einwirken. Die elektro-positiven Kalium-Kathionen werden durch C hindurchwandern und sicb in A sammeln, da sie durch die negative Elektrizität des Konduktors D angezogen werden. Zu gleicher Zeit werden sich die elektronegativen Chlor-Ionen, welche durch die negative Ladung auf D abgestossen werden, sich in B sammeln.

Wenn man C fortnimmt, so dass A und B elektrisch von einander getrennt sind, und D ebenfalls entfernt, wird das Gefäss A ein Uebermass an elektro-positiv geladenen Kalium-Ionen und das Gefäss ein Uebermass an elektro-negativ geladenen Chlor-Ionen enthalten. So lange wie die Gefässe miteinander oder mit der Erde in Verbindung steben, werden sie induktiv im Gleichgewicht sein, und es wird keine Reaktion zwischen ihnen erfolgen. Werden die Gefässe durch einen Platindraht mit einander verbunden, so geben die Kalium-Ionen ihre positive Ladung an das in A eingetauchte Ende ab (wobei Wasserstoff durch die Reaktion des Kaliums auf das Wasser frei wird, sobald die Ionen ibre elektrische Ladung abgegeben haben); desgleicben geben die Chlor-Ionen ihre negative Elektrizität an das in B eingetauchte Ende ab (wobei gewöhnliches Chlorgas am Ende des Drahtes frei wird).

Das obige Experiment ist wegen der ungeheuren Elektrizitätsmenge (96,540 Coulomb), welches für jedes Gramm-Molekül erforderlich ist, schwer auszuführen; Ostwald und Nernst zeigten aber in einer modifizierten Form derselben und bei Anwendung einer Capillar-Quecksilber-Kathode die Richtigkeit dieser Ansichten durch Spuren von Wasserstoff, der unter dem Mikroskop deutlich sichtbar war.

Wechselnde Gefrier- und Siede-Punkte. Eine andere wichtige Bestätigung der Ideen Arrhenius' erfolgten auf einem anderen ganz verschiedenen Gebiete. Man wusste schon lange, dass der Siedepunkt einer wässrigen Lösung stieg und ihr Gefrierpunkt sich erniedrigte im Verhältnis zu ihrer molekularen Konzentration; und diese Methode war sogar in zweifelhaften Fällen zur Bestimmung der Molekulargewichte angewendet worden. Aber hiervon machten verdünnte Lösungen wieder eine Ausnahme, da sie, entgegen der Regel übermässige Veränderungen in Bezug auf ihre molekulare Konzentration zeigten. Als aber das Verhalten verdünnter Lösungen vermittels der neuen Theorie untersucht wurde, fand man, dass die Annahme einer Vermebrung der Anzahl der anwesenden Moleküle durch Trennung auch in diesen Fällen die scheinbare Anomalie erklärte, d. h. wenn das Steigen des Siedepunktes und das Fallen des Gefrierpunktes durch die totale molekulare Konzentration ausgedrückt wurde (welche für die Vermebrung der Anzahl der Moleküle durcb Trennung zulässig ist, da sie durch die Methode der elektrischen Leitungsfähigkeit bestimmt ist), stimmten die beobachteten Thatsachen mit der Regel überein.

Neutralisations-Wärme. Ein anderer Beweis zu Gunsten der Trennungs-Hypothese wurde durch die bemerkenswerte Thatsache geliefert, dass die Neutralisationswärme eines Gramm-Moleküls aller verdünnten Säuren dieselbe ist. Wenn starke Lösungen von Säuren mit starken Lösungen von mehreren Alkalien neutralisiert werden, ist gewöhnlich die Wärme der Reaktion pro Gramm-Molekül ganz verschieden; wenn aber verdünnte Lösungen angewandt werden, ist die Wärme der Neutralisation pro Gramm-Molekül für alle elektrolytischen Salze dieselbe.

Diese Thatsache, welche in Bezug auf die gewöhnlichen Ansichten der chemischen Affinitäten unerklärlich ist, ist eine natürliche Folge der Dissociations-Theorie. Die Kombinations-Wärme in allen diesen Fällen ist praktisch gleich derjenigen, welche durch die Bildung eines Gramm-Moleküls Wasser entsteht, d. h. durcb die Vereinigung des Atoms H der Säure mit dem Molekül OH des Alkalis. Die im Wasser vorhandenen O und OH-Ionen sind in unendlichem Ueberschuss vorhanden. Wenn daher 2 Lösungen, welche beide Ionen in gleicher Menge enthalten, mit einander in Berührung gebracht werden, so vereinigen sie sich und die erzeugte Wärme resultiert aus ihrer Vereinigung. Bei der Vereinigung des sauren und alkalischen Radikals entsteht keine Wärme, weil sie vor der Neutralisation in zwei Ionen getrennt waren und nachher in demselben Zustande verbleiben.

Daher musste die Wärme, da sie allein aus der Reaktion $H_2 + O = H_2O$ entsteht, für alle verdünnten Lösungen von Säuren und Alkalien dieselbe sein.

Lösungs-Druck. Professor Nernst, an der Universität Göttingen, unternahm den nächsten grossen Schritt zur Aufklärung der Anomalien in den elektro-chemischen Reihen. Er untersuchte sehr sorgfältig die sogenannten »Konzentrationszellen«. Die

Konzentrationszelle, enthält zwei Elektroden aus demselben Metall, welche in eine Lösung desselben Salzes des Metalles eintauchen, aus welchem ihre Elektroden bestehen; der einzige Unterschied zwischen den Lösungen besteht darin, dass die eine eine grössere Konzentration besitzt als die andere. Wenn eine solche Zelle wie ein Daniell-Element angeordnet ist (ausgenommen, dass beide Elektroden aus Silber bestehen, von denen eine in eine normale, die andere in eine deci-normale Lösung von Silbernitrat eintaucht) und die Elektroden mit einander verbunden sind, so entsteht ein elektrischer Strom. In der in die verdünnte Nitrat-Lösung eintauchende Elektrode wird ein Aequivalent Silber gelöst, und zu gleicher Zeit auf der in die konzentrierte Lösung tauchenden Elektrode ein Aequivalent Silber niedergeschlagen. Der positive Strom fliesst von der Elektrode in der verdünnten Lösung nach jener in der starken Lösung.

Es wird daher ein elektrischer Strom von zwei aus demselben Metall bestehenden Elektroden erzeugt, welche in dasselbe Metallsalz eintauchen. Es sind also augenscheinlich zwei verschiedene Metalle oder sogar die Salze zweier verschiedener Metalle nicht notwendig, um ein galvanisches Paar zu erzeugen. Aber woher rührt in diesem Falle die elektromotorische Kraft?

Ein Versuch, diese Frage zu beantworten, führte Nernst zu der berühmten Hyphothese, welche allgemein seinen Namen trägt und die moderne Theorie der elektromotorischen Kraft vervollständigt. Sie besagt kurz gefasst, dass jedes Metall für eine gegebene Temperatur eine gewisse bestimmte »Lösungsspannung«, wie er dieselbe zuerst nannte, oder »Lösungsdruck« besitzt, wie sie von Ostwald bezeichnet wurde. In Uebereinstimmung mit der Nernst'schen Idee besitzt jedes Metall, welches in eine Lösung taucht, welche keine feinverteilten Ionen enthält, bei einer gegebenen Temperatur einen gewissen »Lösungsdruck«, mit dem seine Partikel bestrebt sind, in gelösten Zustand überzugehen und den ionischen anzunehmen. Dabei nimmt jedes aus dem zurückbleibenden Metall eine Ladung von positiver Elektrizität an, welche der Lösung mitgeteilt wird. Gleichzeitig empfängt das zurückbleibende Metall dieselbe Ladung negativer Elektrizität. Dies verursacht die Bildung von positiv-elektrisch geladenen Partikeln auf der Oberfläche des Metalls und der Prozess geht weiter, bis die Anziehung der positiv-elektrischen Ionen auf das negative Metall gerade den Lösungsdruck des Metalls ausgleicht. Aus den ungeheuren elektrischen Ladungen der Atome (96,540 Coulomb pro Gramm-Molekül) folgt, dass nur unwägbare Spuren des Metalls sich zu lösen brauchen, um dieses Gleichgewicht hervorzurufen, welches bestehen bleibt, wenn nicht dem negativ-elektrischen Metall eine Ladung positiver Elektrizität mitgeteilt wird. Wenn dies geschieht, z. B. wenn der Strom einer galvanischen Batterie geschlossen ist, so geht die Bildung der Ionen und die Losung des Metalls beständig vor sich. Andererseits, wenn ein Metall in eine Lösung taucht, welche schon ihre eigenen Ionen enthält, üben diese sofort einen osmotischen Druck aus, der dem Lösungsdruck entgegengesetzt ist. Es sind daher in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung drei Fälle möglich:

1. Der osmotische Druck der schon in der Lösung vorhandenen Ionen kann geringer sein als der Lösungsdruck des Metalls. Dieser Fall ist dem oben beschriebenen ähnlich, aber der Druckunterschied wird geringer sein, als wenn ursprünglich keine Ionen in der Lösung vorhanden sind.

2. Der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Ionen ist genau so gross wie der Lösungsdruck und eine Differenz des elektrischen Druckes resultiert zwischen dem Metall und der Lösung nicht. In diesem Falle bleibt das Metall in Bezug auf die Lösung indifferent.

3. Der osmotische Druck der in der Lösung vorhandenen Ionen ist grösser als der Lösungsdruck des Metalls. In diesem Falle streben die Ionen in der Lösung, sich an der Oberfläche des Metalles abzusetzen, und teilen gleichzeitig ihre positiv-elektrische Ladung dem Metall mit, welches dadurch positiv-elektrisch wird, während die Lösung, welche eine gleiche Anzahl positiver und negativer Ionen enthält, negativ-elektrisch wird. Dieses erzeugt bald eine Doppellage elektrisch-positiver Ionen, welche einen Gleichgewichtszustand erzeugen, wenn nicht ein ununterbrochener Strom negativer Elektrizität dem positiv-elektrischen Metall mitgeteilt wird (durch Schliessung des Stromkreises einer galvanischen Batterie), wenn die Fällung der Ionen beständig fortschreitet. Das Gleichgewicht der Doppellage wird (aus demselben Grunde wie vorher) durch den Niederschlag unwägbarer Spuren von Ionen hervorgerufen.

Nach dieser Ansicht ist die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes gerade so gross wie die Differenz des Druckes zwischen den Metallen, welche den ionischen Zustand, und den Ionen, welche den metal-

lischen Zustand anzunehmen bestrebt sind, ebenso wie die Kraft einer Dampfmaschine oder einer Maschine mit komprimierter Luft sich ergiebt aus den Unterschieden zwischen den Dampf- oder Luftdrucken, welche auf jeder Seite des Kolbens zur Wirkung gelangen.

Nernst wandte daher die thermodynamischen Gesetze, welche für Gase bereits durchgearbeitet waren, auf dieses Problem an, und zwar mit den bemerkenswertesten Resultaten. Es ist unmöglich, hier auf alle Feinheiten dieses Gegenstandes einzugehen; aber der folgende gedrängte Bericht wird eine Idee des Gedankenganges geben.

Ausgehend von dem bekannten Gas-Gesetze

1. $$pv = RT$$

(es bedeuten p und P die Drucke in Grammen pro Quadratcentimeter, V und v die entsprechenden 1 Gramm-Molekül enthaltenden Volumina in Kubikcentimetern, T die absolute Temperatur $= 273 + t^0$ Celsius und R die Gaskonstante $= 1,96$ Kal.), kann man leicht die Maximalleistung der Arbeit A in Gramm-Centimenter bestimmen, welche von einem vollkommenen Gase verrichtet wird, das bei einer konstanten Temperatur von einem Volumen v bis zu einem grösseren Volumen V expandiert und dessen Druck gleichzeitig von P auf p fällt. Es ist

2. $$A = \int_p^P v\,dp.$$

Aus 1. folgt

$$v = \frac{RT}{p};$$

daher

3. $$A = RT \int_p^P \frac{dp}{p};$$

durch Integration erhält man also:

4. $$A = RT + \log.\ \mathrm{nat.}\ \frac{P}{p}.$$

Wenn man nun das Gas-Gesetz auf die Diffusion der Ionen aus der Elektrode in die Lösung anwendet, wenn P den »Lösungsdruck« und p den »osmotischen Druck« der Ionen des gelösten Metalls darstellt und man ferner annimmt, dass Arbeit nur geleistet wird, wenn der Druck P auf den kleineren osmotischen Druck p fällt und nicht von einem Lösungsdruck P in einen gleichen osmotischen Druck P übergeht, so folgt, dass Gleichung 4. auch auf diesen Fall direkt angewendet werden kann.

Man kann aber auch das Maximum der Arbeit in elektrischen Einheiten ausdrücken. Wenn man annimmt, dass ein »Gramm-Aequivalent« eines einwertigen Elementes eine elektrische Einheitsladung von $l = 96,54$ Coulomb besitzt, und wenn man mit π die Potentialdifferenz in Volt zwischen dem Metall und der Lösung bezeichnet, so kann man auch die geleistete Arbeit durch das Produkt πl darstellen. Man hat daher:

5. $$\pi l = RT \log.\ \mathrm{nat.}\ \frac{P}{p},$$

oder wenn man zur bequemeren Gestaltung der Rechnung den natürlichen Logarithmus in den gewöhnlichen umformt, erhält man:

6. $$\pi l = \frac{RT}{0,4343} \log.\ \frac{P}{p}$$

oder

7. $$\pi = \frac{RT}{l \times 0,4343} \log.\ \frac{P}{p}.$$

Nun ist $R = 1,96$ Colorien oder in elektrischen Einheiten $R = 1,96 \times 4,24$; $l = 96,540$ Coulomb für gewöhnliche Temperaturen, $t = 17^0$ C. oder $T = 273 + 17 = 290^0$ C. Setzt man diese Werte ein, so erhält man:

8. $$\pi = \frac{1,96 \times 4,24 \times 290}{96,540 \times 0,4343} \log.\ \frac{P}{p} = 0,0575 \log.\ \frac{P}{p}\ \mathrm{Volt}.$$

Für Ionen, welche eine Wertigkeit $n > 1$ haben, wird jedes Gramm-Molekül $n \times l$ oder $n \times 96,540$ elektrische Einheiten erfordern. Wird dieser Wert in die Formeln 5 bis 8 an Stelle von l eingesetzt, so hat man die allgemeine Formel:

9. $$\pi = \frac{0,0575}{n} \log.\ \frac{P}{p}\ \mathrm{Volt}.$$

Diese Gleichung ist natürlich nur giltig für $t = 17^0$.

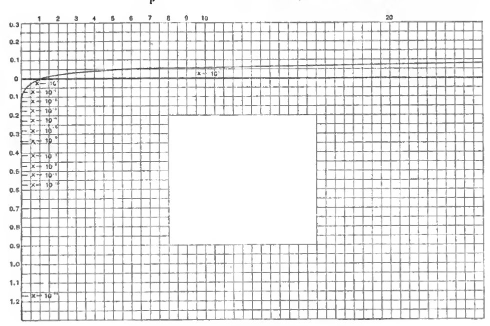
Ich habe diese Kurve in Figur 14 gezeichnet und ist für jedes Metall giltig, bei dem das Verhältnis $\frac{P}{p}$ dasselbe ist. Wenn man die Verhaltnisse $\frac{P}{p}$ studiert, so sieht man, dass, wenn $P > p$ ist, π stets einen positiven Wert hat; d. h. die Flüssigkeit ist positiv-elektrisch durch die Ionen, welche in die Lösung übergehen; die zurückbleibende Metallmasse ist infolgedessen negativ-elektrisch. Ferner folgt: wenn $p = 0$, $\frac{P}{p} = \infty$, daher $\log.\ \frac{P}{p}$ und π ebenfalls $= \infty$.

Tabelle der Werte für Nernst's Kurve der elektromotorischen Kraft.

X	Y		X	Y	
0	∞	Volt	10^0	0	Volt
10^{-40}	$-$ 2,32	„	10^1	$+$ 0,058	„
10^{-20}	$-$ 1,16	„	10^2	$+$ 0,116	„
10^{-10}	$-$ 0,580	„	10^3	$+$ 0,174	„
10^{-9}	$-$ 0,522	„	10^4	$+$ 0,232	„
10^{-8}	$-$ 0,464	„	10^5	$+$ 0,290	„
10^{-7}	$-$ 0,406	„	10^6	$+$ 0,348	„
10^{-6}	$-$ 0,348	„	10^7	$+$ 0,406	„
10^{-5}	$-$ 0,290	„	10^8	$+$ 0,464	„
10^{-4}	$-$ 0,232	„	10^9	$+$ 0,522	„
10^{-3}	$-$ 0,174	„	10^{10}	$+$ 0,580	„
10^{-2}	$-$ 0,116	„	10^{20}	$+$ 1,160	„
10^{-1}	$-$ 0,058	„	10^{40}	$+$ 2,320	„

$$X = \frac{P}{p}$$

Dies kann man natürlich so deuten, dass ein Metall, welches mit einer Lösung zusammengebracht wird, das keine seiner Ionen enthält, in Bezug auf jene Lösung ein unendliches Potential hat; dies könnte jedoch nur für eine unendliche Periode dauern, nach welcher die Flüssigkeit mit den Ionen des Metalls durchsetzt sein würde. Der Versuch zeigt, dass kein Metall ein unendliches Potential in irgend einer bekannten Lösung besitzt. Es folgt daher, dass Spuren der Ionen aller Metalle in allen Lösungen vorhanden sein müssen, selbst wenn sie durch eine andere chemische oder physische Prüfung nicht erkennbar sein können. Dieselbe mathematische Schwierigkeit besteht in Bezug auf die Erzeugung eines vollkommenen Vakuums, und man könnte einen ähnlichen



Fik. 14. Nernsts Kurve der elektromotorischen Kraft.

$$\pi = y = 0{,}058 \log \frac{P}{p} = 0{,}050 \log X \text{ Volt.}$$

Schluss ziehen, dass ein vollkommenes Vakuum physikalisch unmöglich ist.

Wenn $P = p$, so ist $\frac{P}{p} = 1$ und $\log. \frac{P}{p} = 0$. In diesem Falle ist das Potential $= 0$ und keine Neigung vorhanden, weder das Metall aufzulösen, noch dasselbe niederzuschlagen.

Wenn $P < p$ ist, ist $\log. \frac{P}{p}$ negativ und die Lösung negativ-elektrisch durch die positiven Ionen, welche mit ihren positiven Ladungen auf dem Metall niedergeschlagen

werden, das positiv-elektrisch wird. Wenn p unendlich wird, wird $\log. \frac{P}{p} - \infty$. Thatsächlich werden diese Werte niemals erreicht, aus dem einfachen Grunde, weil p, da dieses von der Anzahl der Ionen in der Volumen-Einheit abhängt, niemals einen Maximalwert für sehr mässig verdünnte Lösungen erreicht, wenn die Dissoziation der Flüssigkeit nahezu vollkommen ist; und demnach wird der Wert von p durch zunehmende Verdünnung eher reduziert als vergrössert.

Nach dieser Ansicht hängt die elektromotorische Kraft der Metalle in ihren Lösungen bei einer gegebenen Temperatur ab

1. von dem jedem Metall eigentümlichen »Lösungsdruck«,
2. von der Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen des bestimmten Metalls, welches in dieselbe eingetaucht ist.

Wenn der jedem Metall eigentümliche Lösungsdruck genau bekannt wäre, könnte man eine absolute elektromotorische Reihe für Metalle niederschreiben.

Le Blanc schlägt auf Grund der Arbeit von Neumann und unter der Annahme, dass der osmotische Druck einer total getrennten normalen Flüssigkeit (welche im getrennten Zustande ein Gramm-Molekül enthält) gleich 22 Atmosphären beträgt, folgende Reihe vor:

Elektromotorische Reihe von Metallen in Lösungen.
(Wert von P bei 17° C.)

	Atmosphären
Zink	$9{,}9 \times 10^{18}$,
Cadmium . .	$2{,}7 \times 10^{6}$,
Thallium . .	$7{,}7 \times 10^{2}$,
Eisen . . .	$1{,}2 \times 10^{4}$,
Kobalt . . .	$1{,}9 \times 10^{0}$,
Nickel . . .	$1{,}3 \times 10^{0}$,
Blei	$1{,}1 \times 10^{-3}$,
Wasserstoff .	$9{,}9 \times 10^{-4}$,
Kupfer . . .	$4{,}8 \times 10^{-20}$,
Quecksilber .	$1{,}1 \times 10^{-18}$,
Silber . . .	$2{,}3 \times 10^{-17}$,
Palladium . .	$1{,}5 \times 10^{-38}$.

Die wirkliche Erklärung der scheinbaren Anomalieen in den elektromotorischen Reihen fand man in der wechselnden Anzahl der in der Lösung vorhandenen Ionen. Nach dieser Theorie müsste die Lage der Metalle in den Reihen in den verschiedenen Lösungen variieren in Uebereinstimmung mit den Ionen des gegebenen Metalls, das in der gegebenen Lösung vorkommen kann.

(Fortsetzung folgt.)

SCHALTER FÜR AKKUMULATOREN.

Von *Leonhard Joseph.*

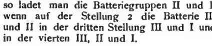
In der Elektrotechn. Zeitschrift Wien No. 18 p. 505—506, 14. Okt. 1900, ist ein Schalter beschrieben, welcher bestimmt ist, derart an Akkumulatorenanlagen angebracht zu werden, dass die Batterien in drei annähernd gleiche Gruppen verteilt, entweder zu zweien, oder sogar zu dreien in Reihen geschaltet, von der städtischen Hauptleitung aus geladen werden können.

Obwohl ich dem Herrn A. Löwit die Ehre zuerkenne, ein vorzügliches System geschafft zu haben, ist sein Schalter etwas zu kompliziert und nicht billig herstellbar. Im Gegensatze hierzu würde ich empfehlen, folgenden von mir erfundenen, aber nicht geschützten und jedem frei zustehenden Schalter in Anwendung zu bringen. Herr Löwit hat an seinem Schalter 1. Kontaktstücke von fünferlei Längen. Dies ist an und für sich umständlich, und wird diese Umständlichkeit dadurch erhöht, dass 2. diese Kontaktstücke an zwei konzentrische Kreise angeordnet sind. Hierdurch verliert der Arbeiter viel Zeit, indem der Arbeiter zwei Kreise anstatt einen auszuzirkeln hat; auch ist es jedem Fabrikanten wohl bekannt, dass Drahtverbindungen im Innern des Schalters viel zeitraubender anzubringen sind als diejenigen an der Peripherie desselben.

Auch haben meine Kontaktstücke ein geringeres Gesamtgewicht, welches bei der Massenfabrikation von nicht zu unterschätzendem Wert ist. Die durch mich hier angedeuteten Vereinfachungen sind in meinem Schalter zu finden, und geben die vier punktierten Linien 1, 2, 3 und 4 der

Fig. 15 (welche schematisch dargestellt) die vier Stellungen des Apparates an.

Die drei Kontaktbügel *A*, *B*, *C* (Detailzeichnung des Bügels in Fig. 2) schleifen


so ladet man die Batteriegruppen II und I, wenn auf der Stellung 2 die Batterie III und II in der dritten Stellung III und I und in der vierten III, II und I.

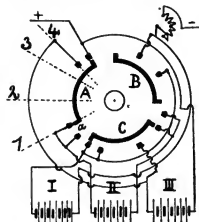
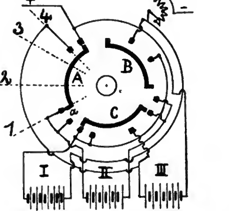



Fig. 15. Schema des Akkumulatorenschalters.

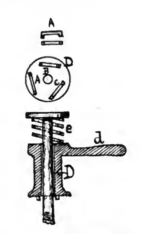


Fig. 16. Details des Akkumulatorenschalters.

oder drücken mittelst einer Feder *e* Fig. 16 auf elf Kontaktstücke von gleicher Grösse, die auf einen einzelnen Kreis verteilt sind, derart, dass alle Kuppelungen am Umfange gemacht werden können. Ist das Ende *a* des Bügels *A* auf der punktierten Stellung 1,

Fig. 15 und 16 deuten im Allgemeinen die Anbringung der Bügel an, sind aber keine Grundbedingung des Schaltersystems.

Hoffentlich habe ich mit diesem Gratisvorschlag der Praxis um eine Kleinigkeit gedient.

ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DES PHOSPHORS.

Dr. F. J. Machalske hat jüngst im Laboratorium zu Long Island, N. Y., Versuche angestellt, Phosphor elektrolytisch darzustellen. Die Resultate dieser Versuche sind so befriedigend ausgefallen, dass sich eine Gesellschaft unter dem Namen Anglo-American Chemical Company gebildet hat, welche gelben und roten Phosphor für Handelszwecke darstellen will. Das System beruht auf folgenden Grundlagen:

Das Rohmaterial besteht aus dem gewöhnlichen Phosphorerze, das meistens als Ausgangspunkt der Prozesse angewandt wird. Augenblicklich sind zwei elektrische Schmelzöfen im Gebrauch, wie Fig. 17—20 darstellen. Die Fig. 18—20 stellen den Ofen im Schnitt dar. Jeder Ofen hat eine Kammer von 12—18 Zoll Bodenfläche, deren Boden und Seitenwände aus Kohle bestehen, die mit kalcinierter Magnesia bekleidet ist. Die Aussenwand besteht aus feuerfestem Thon und roten Backsteinen. Jeder Ofen ist zur Füllung mit dem Phosphat oben mit einer Oeffnung versehen und mit einer Oeffnung zur Anbringung einer Elektrode von 8 Fuss Länge und 4 Zoll Durchmesser. Man sagt, dass, nachdem der Strom nach 5 Minuten eine Temperatur von 7000° F. erzeugt hat, 150 Pfd. (lbs) Phosphaterz innerhalb 15 Min. reduziert werden. Die freiwerdenden Phosphor-Dämpfe werden unter Wasser kondensiert

und die zurückbleibenden Schlacken abgelassen, wie dies aus Fig. 17 ersichtlich ist. Der Prozess geht ununterbrochen vor sich.

In Fig. 21 sieht man im Hintergrunde einen doppelten elektrischen Ofen mit seinen Fülltrichtern und Kohlenelektroden.

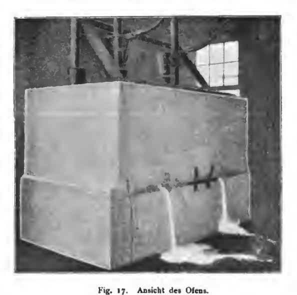


Fig. 17. Ansicht des Ofens.

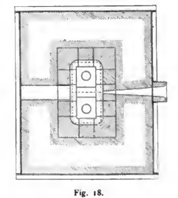


Fig. 18.

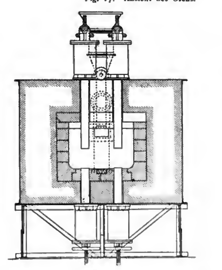


Fig. 19.

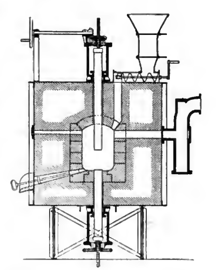


Fig. 20.

Details des elektr. Ofens zur Gewinnung des Phosphors.

Fig. 22 stellt die beiden grossen Wagner'schen Transformationsapparate dar, welche bei jeder Reduktionsanlage angewandt werden.

Jeder dieser Apparate besitzt 2000 Ampère Leistungsvermögen. Der für die Anlage nötige Strom wird von den Elektrizitäts-Werken von New-York und der Queens Electric and Power Company auf Long Island geliefert. Der Preis pro Pfund



Fig. 21. Ofen mit Elektrode, Fülltrichter und Kondensatoren.

gelben Phosphors soll nach dieser Methode 7 Cent betragen, und die Kosten der elektrischen Kraft pro Stunde und Pferdekraft 3 Cent.

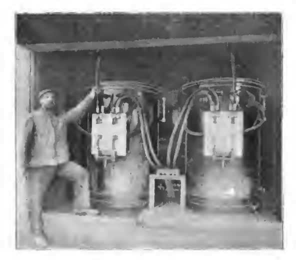


Fig. 22. Transformatoren zur Phosphorgewinnung.

Dr. Machalske glaubt mit Hilfe der elektrischen Oefen eine neue Metallverbindung hergestellt zu haben, welche das Aussehen des Silbers hat und weder von

Schwefel- noch von Chlorwasserstoffsäure angegriffen wird, wohl aber ein wenig von konzentrierter Salpetersäure. Diese Metallverbindung hat ein spezifisches Gewicht von 10,02 und ist bei gewöhnlichen Temperaturen ein guter Leiter der Elektrizität, jedoch ein Nichtleiter bei Temperaturen von 100° und darüber. Ferner will er auch durch seine Versuche gefunden haben, dass durch den elektrischen Ofen im Verein mit einem eigens dazu konstruierten Kondensier-Apparat Kohlen-Chloride und besonders Kohlen-Tetrachloride durch Erhitzung eines Gemisches von gewöhnlichem Salz, Kohle und Sand im elektrischen Ofen hergestellt werden können.

ÜBER EIN DIAGRAMM DER ERNIEDRIGUNG DER GEFRIERPUNKTE FÜR ELEKTROLYTE.

Von Prof. *J. G. Mac Gregor.* (Schluss.)

Zur Deutung der Kurven muss man nicht allein beachten, was oben über die wahrscheinliche Genauigkeit der Ionisationskoeffizienten gesagt worden, sondern man muss auch die Tendenz der von den verschiedenen Beobachtern erhaltenen Kurven in Betracht ziehen, welche bei starker Verdünnung in Richtungen verlaufen, welche den Beobachtern eigentümlich sind, und zwar nach links oder rechts von dem Verlaufe derselben bei mässiger Verdünnung. So laufen die Kurven von Abegg (siehe NaCl, KCl, K_2SO_4) und die von Jones (siehe NaCl, KCl, NH_4Cl, HCl) nach rechts ab. Dasselbe ist bei den Kurven von Arrhenius sehr deutlich zu bemerken. Die Kurven von Raoult laufen ebenfalls nach rechts ab (siehe NaCl; die K_2SO_4-Kurve ist nicht gezeichnet, verläuft aber ebenso; seine Beobachtung für KCl bei grösster Verdünnung betrachtet er selbst als zufällig gelungen). Dagegen verlaufen die Kurven von Loomis (siehe HCl, KNO_3, NH_4Cl, $BaCl_2$) nach links. Dasselbe ist der Fall bei den Kurven von Ponsot und wahrscheinlich auch von Wildermann (nicht gezeichnet), und ich schliesse aus Ponsot's Diagramm, das nach den Beobachtungen von Pickering gezeichnet ist, welche mir nicht zugänglich sind, — dass Pickerings Kurven ebenfalls nach links abweichen. Die Kurven von Archibald und Barnes zeigen weniger das Bestreben zu divergieren als diejenigen der andern Beobachter. Denn in mehreren Fällen, welche weiter unten bezeichnet sind, divergieren die Kurven innerhalb ihrer Verdünnungsgrenze. Die Thatsache jedoch, dass ihre Kurven gewöhnlich mit den Loomis'schen übereinstimmen, würde zu der Vermutung Veranlassung geben, dass sie das Bestreben haben, nach links abzuweichen.

Die Divergenz zeigt sich, wie aus dem Diagramm zu ersehen, am meisten bei sehr dissociierten Elektrolyten (NaCl, HCl etc.), in welchen bei starker Verdünnung das Verhältnis der Zunahme der Ionisation zur Verdünnung klein ist; daher sind die Kurven in einen kleinen Raum zusammengedrängt. Die Divergenz ist aber auch bei den K_2SO_4-Kurven (hauptsächlich Abegg's), und bei den $BaCl_2$-Kurven (einschliesslich der nicht gezeichneten Ponsot-Kurven) vorhanden. Und obgleich bei $MgSO_4$ und H_3PO_4, deren Ionisation sich mit der Verdünnung stark vermehrt, die einzelne Kurve nicht divergiert, so sind die relativen Lagen der beiden Kurven derart, wie man erwarten könnte, wenn sie übermässig abweichen, und zwar diejenige von Jones nach rechts und die Loomis'sche nach links.

Diese Tendenz ist sofort erklärlich, wenn man betrachtet, dass bei der gezeichneten äquivalenten Erniedrigung die Beobachtungsfehler sich um so mehr bemerkbar machen, je grösser die Verdünnung wird. Da der charakteristische Fehler der Methode irgend eines Beobachters zur Messung der totalen Erniedrigung positiv oder negativ ist, so werden daher seine Kurven der äquivalenten Erniedrigung bei starker Verdünnung nach rechts oder links von deren wirklichem Verlaufe abweichen. Und sie müssen divergieren, selbst wenn der Irrtum sehr klein ist.

Die Kurven der äquivalenten Erniedrigung von einzelnen Beobachtern müssen daher bei hohen Verdünnungen mit Argwohn betrachtet werden; und da ja ein einzelner nie sicher sein kann, dass die Fehler der verschiedenen Methoden selbst nur annähernd

einander neutralisieren, so sind bei hohen Verdunnungen die mittleren Kurven nicht viel mehr glaubwürdiger als ihre Komponenten.

Es ist daher viel sicherer, Schlüsse in Bezug auf Erniedrigungskonstante auf Kurven für massige Verdünnung zu gründen, obgleich diese Schlüsse nicht so genau sein können, wie man wünschte.

Diskussion der Kurven.

Elektrolyten wie NaCl, HNO_3, KOH, haben ein Aequivalent in einem einzigen Molekül und zwei Ionen. Wenn sie daher in der Lösung in einzelnen Molekülen beständen, würden ihre Kurven normale 1 – 2-Kurven sein. Wenn die Molekule jedoch alle doppelt oder dreifach wären, würden die Kurven 2—4 oder 3—6-Kurven sein, vorausgesetzt, dass die Association keine Veränderung in der Art der Ionisation hervorruft. Wenn dies jedoch der Fall ist, so können sie dementsprechend 2—2, oder 3—4, 3—3, 3—2-Kurven sein, gemäss der Veränderung, der sie unterworfen sind. Wenn die Moleküle bei äusserster Verdünnung einzeln sind, würden die Kurven als 1—2-Kurven anfangen und die angenäherte Transformation erleiden.

Der Elektrolyt, für den wir die vollkommensten und glaubwürdigsten Daten besitzen, ist KCl. Die LB—B-Kurve basiert auf zwei Reihen von Beobachtungen, welche sehr nahe übereinstimmen, und auf einer Methode, welche weniger Divergenz ergiebt als die andere.

Die Jones'sche Kurve läuft etwas nach rechts ab; Abegg's Kurve etwas nach links. Diejenige von Raoult sowohl als die von Wildermann schneiden sie jedoch, da die letzteren etwas steiler (erstere etwas weniger steil) verlaufen. Ponsot's Kurve coïncidiert mit dem unteren Teile, divergiert aber im oberen nach links. Der Form nach ist die Kurve wahrscheinlich glaubwürdig. Da sie jedoch mit Barnes'schen Koeffizienten gezeichnet ist, so kann sie zu hoch oder zu niedrig sein. Die R—W und J—W-Kurven sind nicht jener Ungenauigkeit unterworfen, aber bei den Verdünnungen, welchen ihre unteren und genaueren Teile entsprechen, können sie bedeutend nach rechts abweichen. Wenn die LB—B-Kurve sich über 2,5 % erheht, wie es sich als notwendig ergiebt durch einen Vergleich der Whetham- und Barnes-Koeffizienten, so kommt sie links von der R—W- und J—W-Kurve, der gewöhnlichen relativen Lage der Kurven dieser Beobachter, zu liegen.

Die Kurve von Loomis für Verdünnungen, die etwas stärker sind als jene der LB—B-Kurve, coincidiert, wenn sie mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist, fast genau mit der Grenzlinie des Einsatzes; die Wildermann'sche Kurve liegt etwas links von derjenigen von Loomis und ist etwas steiler. Beide streben jedoch wie alle andern nach rechts abzuweichen.

Es würde schwierig sein, eine mittlere Kurve mit irgend welcher Genauigkeit zu zeichnen; aber irgend eine solche Kurve würde im mittleren Teile zwischen den Linien 1—2 und 2—4 (1,85) verlaufen und an ihrem oberen Ende etwas mehr nach rechts abweichen; sie würde, wenn die Krümmung sich vermindert, auf einen Punkt zulaufen, der etwas rechts des 1—2 (1.85) Durchschnittes liegt.

Wenn dieser Durchschnittspunkt der Ausgangspunkt der Kurve und wenn keine Association vorhanden wäre, würde die Kurve ganz auf der rechten Seite der 1 – 2 (1.85) Linie liegen. Wenn bei beendigter Verdünnung genügend Doppelmoleküle mit unveränderter Art der Ionisation vorkommen sollten, so würde die Kurve, nachdem sie zuerst von jener Linie nach rechts abbiegt, ihre Krümmung ändern, auf die Linie zulaufen und sie schneiden, alsdann abwärts laufen und schliesslich sich von der 2—4 Linie entfernen, wie die mittlere Kurve es anscheinend thut.

Da die 2—2-Linie weit nach links liegt, konnte die mittlere Kurve auch beweiskräftig sein bei der Annahme, dass sich eine geringe Anzahl von Doppelmolekülen bildet, welche sich in zwei Ionen auflösen; und eine geringe Bildung solcher Doppelmoleküle würde keine grössere Veränderung der Wanderungszahlen mit Konzentration hervorrufen, als die Beobachtungen ergeben haben.

Wenn der 1—2 (1,86) Durchschnitt als der Ausgangspunkt der Kurve angenommen würde, würde die Mittel-Kurve die 2—4 (1,86) Linie schneiden. Wenn daher Association in Molekülen mit unveränderter Art der Ionisation angenommen würde, würde irgend welche Bildung von dreifachen Molekülen sich kenntlich machen, und wenn man annimmt, dass die associierten Moleküle sich in zwei freie Ionen auflösen, würde eine grössere Ausdehnung solcher Association bemerkbar werden. So müssen bei diesem Ausgangspunkt weniger wahrscheinliche Annahmen in Bezug auf Association gemacht werden, um für die Beobachtungen in Betracht zu kommen.

Wenn der 1—2 (1.84) oder selbst der 1—2 (1,845) Durchschnitt als Anfangspunkt genommen würde, muss die Kurve bedeutend nach links abbiegen, ehe sie ausläuft, wovon jedoch keine der experimentellen Kurven irgend welche Andeutung giebt.

Der wahrscheinlichste Schluss, welchen wir aus den Beobachtungen ziehen können, ist also, dass die konstante Erniedrigung 1,85 beträgt, bei einer Fehlergrenze von 0,1 oder vielleicht 0,05, dass der Elektrolyt einzelne Moleküle bei starker Verdünnung hat, und dass mit aufhörender Verdünnung entweder Doppelmoleküle mit unveränderter Art der Ionisation sich in bedeutender Anzahl bilden, oder Doppelmoleküle in geringerer Zahl, welche sich in zwei Ionen auflösen.

Die Beobachtungen von Loomis und Barnes, auf welche die NaCl (LB—B)-Kurve sich gründet, stimmen also ziemlich überein; aber da die Kurve von Loomis bei etwas stärkeren Verdünnungen etwas nach rechts abbiegt, sollte wahrscheinlich der obere Teil der LB—B-Kurve grössere Krümmung haben. Die Kurve von Jones für mässig verdünnte Lösungen verläuft etwas links von derselben, und bei stärkeren Verdünnungen zweigt sie deutlich nach rechts ab, wie besonders gezeigt worden. Die Kurve von Raoult berührt sie, geht aber nach rechts ab. Diejenige von Arrhenius verläuft bedeutend nach rechts und geht noch weiter nach rechts bei stärkeren Verdünnungen. Ponsot's Kurve ist ein wenig nach links geneigt. Da die LB—B-Kurve mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu flach. Wenn sie aufsteigen würde um ebenso viel, als für die KCl-Knrve als notwendig gefunden wurde, würde sie längs der 1—2-Linie liegen, oder mit ihrem oberen Ende etwas darüber oder darunter, wie es gezeichnet ist, und würde eine solche Richtung haben, dass sie wahrscheinlich auf einen Punkt zuläuft, der dem 1—2 (1,85)-Durchschnitt näher liegt als entweder dem 1—2 (1,83) oder 1—2 (1,87)-Durchschnitt. So verhindern die mangelhaften Daten in Bezug auf Ionisation, dass ein bestimmterer Schluss gezogen werden kann, als es bei der Association der Fall ist, wenn sie irgendwie geringer ist als bei der KCl-Kurve, und dass die konstante Erniedrigung bei einer Fehlergrenze von vielleicht 0,2 1,85 beträgt.

Die HCl-Kurve ist interessant, da sie ein Minimum der äquivalenten Erniedrigung hat. Die Beobachtungen, auf welche die LB—B-Kurve basiert, stimmen gut überein. Die Kurve von Jones coincidiert fast mit derselben im unteren Teile, geht aber im oberen und bei stärkeren Verdünnungen nach rechts ab, wie besonders gezeigt worden ist. Die Loomis'sche Kurve für stärkere Verdünnungen (ebenfalls getrennt gezeigt) biegt nach links ab, jedoch in weniger markanter Weise. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, liegt der obere Teil der Mittelkurve zwischen den 1—2- und 2—4 (1,85)-Linien und läuft nach einem Punkt, der etwas über dem 1—2 (1,86)-Durchschnitt liegt. Da sie aber mit Barnes-Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie vielleicht ein wenig zu flach. Wenn sie 1—2 % steiler ginge, würde es den Anschein haben, als ob sie auf irgend einen Punkt zwischen dem 1—2- (1,84)- und 1—2 (1,86)-Durchschnitt zuliefe. Die Daten sind natürlich sehr mangelhaft; aber sie sind übereinstimmend bei einer Erniedrigungskonstanten von etwa 1,85, und sie scheinen eine grössere Ausdehnung der Assoziation anzudeuten als bei der KCl-Kurve.

Die L—D- und J—D-Kurven für NH_4Cl stimmen nicht überein, da sie die gewöhnliche relative Lage der Loomis- und Jones-Kurve einnehmen. Eine Mittelkurve, die sich an ihre unteren Teile anlehnt, würde etwas links von der 1—2- (1,85)-Linie liegen und nach einem Punkt gerichtet sein, der bedeutend rechts von dem 1—2 (1,86)-Durchschnitt liegt. Sie könnte so irgend etwas andeuten zwischen einem hohen Wert der Erniedrigungskonstanten, welche von einer sehr bedeutenden Verbindung der Moleküle begleitet ist, und einer Erniedrigungskonstanten von ungefähr 1,85, bei der keine Association in verdünnten Lösungen vorhanden ist, sondern nur eine geringe Zunahme der Association in stärkeren Lösungen.

Die KNO_3-Kurve ist eine auf Loomis und Jones begründete Kurve. Beide gehen über die Grenzen des Einsatzes, die erstere nach links, die letztere nach rechts. Weder diese noch die Kurve für KNO_3 ist genügend zuverlässig, um eine genaue Einsicht zu garantieren, aber beide sind genau übereinstimmend mit dem Werte 1,85 der Erniedrigungskonstanten. Wenn der nach links abbiegende Zweig der KNO_3-Kurve in seinem unteren Teile wirksam wäre, ebenso wie die Lage der Kurve, so könnte die Bildung von dreifachen Molekülen angedeutet werden. Da sie jedoch eine Loomis-Kurve ist, ist sie, da sie als Ganzes zu weit nach links geht, nicht glaubwürdig; ausserdem ist sie mit zweifelhaftem Koeffizienten gezeichnet.

Die KOH-Kurve, die Loomis'sche am Hauptdiagramm und die Jones'sche sind nur brauchbar, um die Schwierigkeiten zu illustrieren, welche die verschiedenen Methoden bereiten, um übereinstimmende

Beobachtungen zu erhalten. Wie gewöhnlich verläuft die Loomis-Kurve nach links und die Jones'sche nach rechts.

Elektrolyte wie $BaCl_2$, H_2SO_4, Na_2CO_3, haben in einem einzigen Molekül zwei Aequivalente, welche sich in drei oder in zwei Ionen auflösen können. Wenn keine Association vorhanden ist, werden sie 2—3 oder 2—2-Kurven ergeben, gemäss der Art der Ionisation. Wenn vollkommene Doppelmoleküle vorhanden sind, werden die Kurven 4—6- oder 4—4-Kurven sein, vorausgesetzt, dass die Verdoppelung keine Veränderung in der Art der Ionisation hervorruft. Andrerseits könnten sie 4—5- 4—3- oder 4—2-Kurven sein. Die entsprechenden Tangenten liegen so weit nach links von den experimentellen Kurven, dass sie nicht in dem Diagramm eingezeichnet werden können. Wenn die Moleküle sich zu dreien vereinigen, werden die Kurven unter der obigen Bedingung 6—9- oder 6—6-Kurven sein.

Sowohl die Loomis- wie die Jones-Kurve für $BaCl_2$ sind in dem Diagramm zu sehen, das mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist (rohe Werte für die erstere). Ponsot's Kurve stimmt ziemlich genau mit der Loomis'schen überein. Wenn man das Bestreben der Jones'schen und Loomisschen Kurven, nach rechts und links abzuweichen, betrachtet, kann man aus den Kurven des Diagramms schliessen, dass die wirksame Kurve rechts von der 2—3-Linie abwärts verläuft, indem sie nach rechts von derselben abbiegt, und dass sie die a = 1-Linie in einem Punkte schneiden würde, welcher zwischen den 2—3 (1,85)- und 2—3 (1.87)-Durchschnitten, und zwar wahrscheinlich näher an die erstere, liegen würde. Die Kurve ist also, so weit wir urteilen können, eine normale 2—3 (1.85 ± 0,01)-Kurve, welche indessen sehr nahe der 2—3-Linie verläuft. Das Diagramm zeigt daher an, dass $BaCl_2$ in der Lösung in Einzelmolekülen vorhanden ist, welche sich wenigstens meistenteils in drei Ionen auflösen, und dass sie eine konstante Erniedrigung besitzt, die näher an 1,85 als an 1,87 liegt.

Die H_2SO_4 (J—W)-Kurve für starke Verdünnungen, welche eine Jones-Kurve ist, läuft wahrscheinlich zu weit nach rechts, und da sie mit Whetham's Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu hoch. Wildermann's Kurve für starke Verdünnungen läuft parallel zu derselben, aber bedeutend weiter links. Die JLB—B-Kurve für schwächere Verdünnungen fällt fast genau mit der Barnes-Kurve zusammen, desgl. im unteren Teile mit der Jones- und der Loomis-Kurve. Im oberen Teile jedoch weicht Jones' Kurve stark nach rechts und die Loomis'sche stark nach links ab. Wildermann's Kurve liegt im unteren Teile etwas links, divergiert aber im oberen Teile etwas nach rechts. Ponsot's Kurve läuft etwas links davon fast parallel zu derselben und divergiert nach links bei stärkeren Verdünnungen. Die JLB—B-Kurve ist daher in Bezug auf die Form zuverlässig; da sie jedoch mit Barnes' Koeffizienten gezeichnet ist, ist sie wahrscheinlich zu niedrig. Die wirksame Kurve scheint also die 2—3 (1.85)-Linie nicht weit von ihrem Anfangspunkte zu schneiden, biegt auf die 4—6-Linie ab, läuft unter dieser Linie weiter und neigt sich schliesslich derselben wieder zu. Ihr Verlauf ist daher derselbe, als ob sie als eine 2—3-Kurve für k = 1,85 oder ungefähr anfinge, ihre Krümmung an irgend einer Stelle änderte und darnach strebte, allmählich entweder in eine Doppelmolekül-Kurve oder in eine 2—2-Kurve oder vielleicht in beide umgeformt zu werden. Das Diagramm würde daher andeuten, dass bei äusserster Verdünnung H_2SO_4 in der Lösung in Einzel-Molekülen vorhanden ist, die sich in drei Ionen auflösen, dass an irgend einer Stelle und in ziemlich deutlicher Weise entweder eine Verdoppelung der Moleküle oder eine teilweise Trennung in zwei Ionen oder vielleicht beides eintritt, dass die Veränderung langsam und beständig sich vermehrt in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, und dass bei einer Konzentration von ungefähr 0,6, wenn die Koeffizienten bei dieser Konzentration richtig sind, die Veränderung im Verhältnis zunimmt; dass also die Erniedrigungskonstante ganz richtig ungefähr 1,85 sein kann.

Die K_2SO_4 (LJA—A)-Kurve ist begründet auf eine Reihe von Beobachtungen, welche im Hauptdiagramm gut übereinstimmen. Sie coincidiert fast genau mit der Loomis- und Archibald-Kurve, während die Ponsot-Kurve etwas nach links abwärts läuft. In ihrem unteren Teile coincidiert sie mit der Jones-Kurve, im oberen Teile jedoch läuft die Jones-Kurve, welche für starke Verdünnungen getrennt dargestellt ist, nach rechts ab. Abegg's Kurve für stärkere Verdünnung lauft sogar bedeutender nach rechts, obwohl sie an ihrem unteren Ende weiter nach links liegt. Die Kurve von Arrhenius liegt bedeutend nach rechts und divergiert sehr nach rechts. Die Na_2SO_4 (LA—A)-Kurve coincidiert ebenfalls fast mit der Loomis- und Archibald-Kurve. Die Kurven von Raoult und Arrhenius liegen

beträchtlich rechts und divergieren langsam nach rechts. Derartige Kurven sind, da sie in das mit Archibald's Koeffizienten gezeichnete Diagramm eingetragen sind, wahrscheinlich etwas zu hoch oder zu niedrig, wie es wirklich vorkommen kann.

Die Kurven für starke Verdünnungen sind zu widersprechend, als dass sie in die Diskussion eingeschlossen werden könnten. Die mittleren Kurven für beide Salze haben dieselbe allgemeine Form und laufen, wie gezeichnet, ein wenig unterhalb der 2—3 Linie. Ihre oberen Enden sind so gerichtet, als ob sie auf den 2—3 (1.85) Durchschnitt oder ungefähr dahin hinausliefen. An ihren unteren Teilen wenden sie sich scharf nach links und schneiden die 2—3 Linie, indem sie in den Bereich der Doppel-Molekül-Kurven oder der 2—2 Kurven hineinlaufen. Die Wendungen sind zu scharf und die 4—6 und 6—9 Linien zu nahe, um sie möglicherweise in Doppel- oder Triple-Molekül-Kurven mit unveränderter Ionisation umzuwandeln. Das Diagramm giebt eher ihre Umwandlung in 4—5 oder 2 oder 2—2 Kurven an. Bei dieser Annahme scheint es, dass bei äusserster Verdünnung diese Sulfate in der Lösung in Einzel-Molekülen bestehen, welche sich in 3 Ionen auflösen, dass eine partielle Trennung in 2 Ionen oder eine Verdoppelung der Moleküle, und zwar anscheinend ziemlich zeitig, eintritt, die sich aber langsamer vergrössert als bei H_2SO_4, bis die Verdünnung sich bedeutend vermindert hat, wenn sie einer raschen Vermehrung ausgesetzt ist. Eine genaue Bestimmung der konstanten Erniedrigung kann nicht gemacht werden; aber selbst wenn die Kurven sich etwas erheben oder nach unten verlaufen und wenn, da die Loomis-Kurven nach links abzuzweigen streben, ihre oberen Teile sich etwas nach rechts wenden, werden sie mit den Erniedrigungen von ungefähr 1,85 übereinstimmen.

Die Na_2CO_3-Kurven sind ebenfalls zu widersprechend, um sie zu diskutieren. Aber entweder ist die Loomis-Kurve oder eine Mittelkurve oder sogar die Jones-Kurve selbst ganz übereinstimmend mit einer Erniedrigungskonstanten von ungefähr 1,85; beide Kurven deuten das Vorkommen von rascher Association oder von schneller Veränderung der Ionisation nach beträchtlicher Verminderung der Verdünnung an. Die Thatsache, dass die Loomis-Kurven nach links streben, lässt vermuten, dass die wirksame Kurve, nachdem sie von dem 2—3 Durchschnitt ausgegangen, bedeutend nach rechts abbiegen kann, ehe die Association oder die Aenderung der Art der Ionisation genügend vorgeschritten ist, um die Richtung ihrer Krümmung zu beeinflussen.

In Anbetracht, dass ein Elektrolyt wie $MgSO_4$ in der Lösung in Einzel-, Doppel- oder Triple-Molekülen bestehen kann und in Anbetracht seiner Art der Ionisation in associierten Molekülen, kann dieser eine 2—2, 4—4 oder 2, oder 6—6, 4, 3 oder 2 Kurve haben. Die Jones-Kurve liegt rechts von der 2—2 (1,85) Linie, lauft auf diese zu und kann auch zu einer 2—2 (1,85) Kurve werden, wobei sie sich zu einer 4—4 oder 4—2 Kurve verändert. Die Loomis-Kurve liegt zwischen den 2—2 und 4—4 Linien. Eine Mittel-Kurve würde sofort bei einer Konzentration von 0,02 die 2—2 Linie geschnitten haben. Diese Daten sind übereinstimmend mit der konstanten Erniedrigung, welche einen Wert von etwa 1,85 hat, und würden Einzelmoleküle in verdünnten Lösungen eine sehr frühzeitige Verdoppelung der Moleküle und eine beständige Vermehrung der Association andeuten.

Wenn H_3PO_4 in der Lösung in Einzelmolekülen vorhanden wäre, würde es in 4, 3 oder 2 Ionen zerfallen und daher eine 3—4, 3—3 oder 3—2 Kurve ergeben. Wenn es Doppelmoleküle hätte, kann seine Kurve eine 6—8, 6—7 etc. bis 6—2 Kurve sein, gemäss der Art der Ionisation. Die Jones-Kurve läuft abwärts rechts von 3—2 (1,85) Linie und wendet sich nach dieser Linie zu. Die Loomis-Kurve liegt zwischen den 3—2 und 6—4 Linien. Eine Mittelkurve würde gerade rechts von der Linie liegen und könnte sicherlich auf den 3—2 (1,85) Durchschnitt auslaufen. Dies würde Einzelmoleküle in verdünnten Lösungen andeuten, welche sich in zwei Ionen trennen, ferner ein frühzeitiges Eintreten von Doppelmolekülen und eine beständige Zunahme in der Ausdehnung der Association in dem Masse, wie die Verdünnung sich vermindert, indem die gebildeten Doppelmoleküle sich in 4, 3 oder 2 Jonen, aber nicht mehr auflösen. Obwohl die Koeffizienten, mit denen die Kurve gezeichnet ist, zweifelhaft sind, ist letztere der Achse der Ionisations-Koeffizienten fast so parallel, dass selbst ein bedeutender Fehler in ihren Werten die obigen Schlüsse beeinträchtigen würde.

Allgemeine Schlüsse.

Obwohl die Beobachtungen, auf welchen die obige Diskussion begründet ist, mangelhaft sind, und die besonderen gezeichneten Schlüsse infolgedessen nur ein Versuch sind,

so glaube ich, dass man mit einiger Sicherheit annehmen kann, 1. dass die Kurven der äquivalenten Erniedrigungen gegen diejenigen der Ionisationskoeffizienten Lagen, Formen und Krümmungen haben, so wie sie bei vernünftigen Annahmen bezüglich der Art der Ionisation und Zusammensetzung der Lösung erwartet werden können, gemäss der Van 't Hoff-Arrhenius-Theorie von der Erniedrigung des Gefrierpunktes in Lösungen von Elektrolyten; 2. dass sie für alle untersuchten Elektrolyte mit der Erniedrigungskonstanten übereinstimmend sind, welche einen gemeinsamen Wert von etwa 1,85 haben,

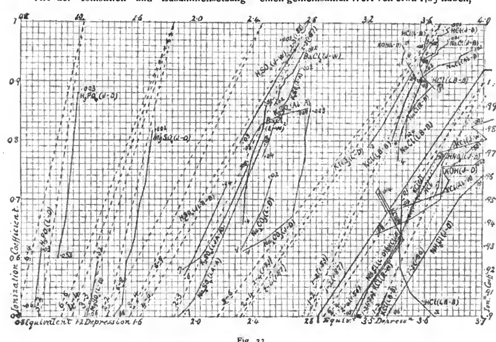


Fig. 23.

und dass für den Elektrolyten, für den wir die besten Daten haben, die grösste Fehlergrenze, unter welcher die Kurve gezeichnet wird, nur etwa 0,01 beträgt, wenn nicht unwahrscheinliche Annahmen inbezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung gemacht werden, und 3. dass das Diagramm uns in den Stand setzt, in einigen Fällen Schlüsse von bedeutender Wahrscheinlichkeit inbezug auf die Zusammensetzung des Elektrolyten in der Lösung und seiner Art der Ionisation zu ziehen.

REFERATE.

Eine Methode zur Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme. Turner Barnes. (Oesterr. Ztschr. für Elektrotechnik. 1900. 49. 590.)

Verf. hat nach einer von Prof. Carhart vorgeschlagenen Methode Versuche zur Bestimmung des mechanischen Wärmeaquivalentes und zur Ermittelung der genauen Werte für die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C. angestellt und über das Ergebnis derselben der Royal Institution berichtet. (Lond. Elek. 19. Okt. 1900.) Der verwendete Apparat besteht aus

einem dünnen Glasröhrchen, das zwei grössere Röhren miteinander verbindet. Durch dieses Rohrsystem strömt beständig Wasser hindurch. In das dünne Rohr ist ein Draht eingezogen, durch den ein elektrischer Strom von genau gemessener Intensität fliesst, und an zwei in den grösseren Gefässen angebrachten Thermometern wird die Temperatur-Differenz des dem Apparate zu- und abströmenden Wassers gemessen.

Um die Verluste, welche sich durch Wärmestrahlung ergeben, zu reduzieren, wurde die Messröhre von einem Kupferrohr umgeben, durch das beständig Wasser von der Temperatur des zufliessenden hindurchströmt. Andere bei der Messung in Berücksichtigung zu ziehende Umstände, wie z. B. die Verluste durch Wärmeleitung, durch die Wirbelbewegung im Wasser, werden genau in Rechnung gezogen. Die wichtigsten der vorzunehmenden Messungen sind die elektrischen; sie beruhen auf der genauen Bestimmung des Widerstandes und der E. M. K. des Clark-Elementes.

Barnes hat die Resultate seiner, ein Jahr hindurch angestellten Versuche in 55 Tabellen niedergelegt; aus diesen hat er eine Tabelle für die spezifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° C., in Intervallen von 5 zu 5° aufgestellt. Setzt man die spezifische Wärme des Wassers bei 16° C. gleich der Einheit, so ist nach den Angaben Barnes' die spez. Wärme

bei 5° = 1.00530
» 40° = 0.99735
» 95° = 1.00370.

Das Minimum liegt bei 3.75° C., was so ziemlich mit den Versuchen von Velten stimmt, welcher die niedrigste spezifische Wärme mit 0.9734 bei 43.5°.

Das mechanische Wärmeäquivalent bestimmt Dr. Barnes bei 16° C. mit 4.18876 Joule, welcher Wert mit dem neuesten von Rowland gefundenen Wert von 41 887 337 fast genau übereinstimmt. G.

Elektrolyse mittels Wechselstrom. (Elektrot. Rdsch. 1900. 5. 44.)

Bei der Zersetzung von Körpern mittels Elektrizität hat man wohl zu unterscheiden zwischen der direkt und der indirekt erzeugten Zersetzung; im letzteren Fall ist es eigentlich die Wärme von in Weissglut durch Elektrizität versetzten Kohlenstäbe oder -blöcke, welche die Zersetzung bewirken. Im letzteren Fall ist es gleichgültig, ob Wechselstrom oder Gleichstrom zur Erhitzung der Kohlenstäbe benutzt wird.

Bei der direkten Elektrolyse dagegen ist nur in besonderen Fällen Wechselstrom anwendbar. So ist es z. B. vorteilhaft bei der galvanischen Vernickelung oder Verkupferung, eine kurze Zeit den Strom umzukehren, wodurch offenbar die Oberfläche der Kathode, die nur empfangender Teil ist, nun, da sie während der Umkehrung Anode wurde, abgebender Teil wird, und wodurch dann unter allen Umständen eine Veränderung der molekularen Beschaffenheit der Oberfläche erwartet werden darf. Dass dieses Verfahren unter Umständen erwünschte Wirkungen hervorbringen kann, die sich auf andere Weise nicht so gut oder gar nicht erzielen lassen, ist einleuchtend. Nun ist aber diese Zusammensetzung zweier Gleichströme, welche nacheinander und in entgegengesetzter Richtung verwendet werden, in ihrer Weiterführung eine Art Wechselstrom, dessen einzelne Phasen nur sehr lang sind.

Auf dieser Ueberlegung beruht auch ein Verfahren, welches durch das englische Patent No 7198 vom 18. April v. Js. für A. Singharsen in Frederiksvaern in Norwegen geschützt ist. Bei diesem Verfahren wird für elektrolytische Zwecke ein Wechselstrom benutzt, dessen Impulse ungleich sind, sodass also die eine Richtung mehr Wirkung in dem elektrolytischen Bad hervorbringt als die andere. Dies kann entweder in der Weise geschehen, dass der eine Impuls von längerer Dauer ist als der andere, oder in der Weise, dass der eine eine grössere Stromstärke hat als der andere. Man kann auch beides vereinigen oder kann ausser der Stromstärke auch die Spannung wachsen lassen; es ergeben sich da sehr viele Möglichkeiten, von deren Erprobung man sicher viele neue Beobachtungen und demgemäss neue nützliche Verwendungen erwarten darf. Speziell für den Zweck, Metallniederschläge in beliebiger Stärke auszuführen, ohne Abblättern befürchten zu brauchen, scheint das neue Verfahren einige Bedeutung erlangen zu können.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung der Bleiumrahmung bei aus einzelnen Bleistreifen bestehenden Elektroden durch Umgiessen von flüssigem Blei. — Robert Jacob Gülcher in Charlottenburg. — D. R. P. 113727.

Das Verfahren betrifft die Herstellung von Elektroden, die aus einzelnen, in Abständen über einander liegenden dünnen Bleistreifen bestehen, welche von einem Bleirahmen umgeben sind. Die Bleistreifen werden zu diesem Zweck mit etwas kürzeren Streifen aus Papier abwechselnd über oder neben einander in an zwei Seiten offene, leicht zerlegbare Kästen so eingelegt, dass die Enden *a* der Bleistreifen an jeder Seite des Kastens etwas hervorragen. Sodann werden die Kästen in entsprechenden Abständen von einander als Kerne in eine Giessform eingesetzt, und die Zwischenräume zwischen den einzelnen Kästen, wie auch der Zwischenraum zwischen diesen und der Formwandung, mit flüssigem Blei ausgefüllt. Nach Herausnahme der Platte aus der Giessform werden darauf die



Fig. 24.

einzelnen Kastenwände entfernt. Die zwischen den einzelnen Bleistreifen liegenden Papierstreifen werden schliesslich durch geeignete Aetz- oder Lösungsmittel zerstört.

Einrichtung zum Vermeiden falscher Verbindungen beim Einsetzen der Kästen, beim Laden und beim Schalten der Batterieen elektrischer Motorfahrzeuge mit Sammlerbetrieb. — Pope Manufacturing Company in Hartford, Connecticut, V. St. A. — D. R. P. 113799.

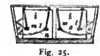


Fig. 25.

Die Verbindung der Kästen *i* mit der Steuerung, d. h. dem Controller, wird durch die Drähte *n* und *o* bewirkt, für welche an den Platten *l* und *m* passende Anschlussstellen vorgesehen sind. Die Anordnung ist nun so getroffen, dass diese Drähte von verschiedener Länge sind. Hierbei ist jeder Draht gerade so lang, dass er eben noch bis an die betreffende Anschlussstelle hinreicht, wodurch es unmöglich ist, mit dem kürzeren Draht nach der Anschlussstelle der für den längeren Draht dienenden Stromschlussplatte hin zu gelangen. Die Erreichung des durch diese Anordnung angestrebten Zwecks wird noch dadurch unterstützt, dass die Platten *l* und *m* mit Bezug auf die senkrechte Mittelebene des Kastens unsymmetrisch stehen, indem die Platte *l* dieser Ebene näher ist als die Platte *m*.

Sammlerelektrode mit aus nicht leitendem Stoff hergestelltem Masseträger. — Albert Ricks in Berlin. — D. R. P. 113207.

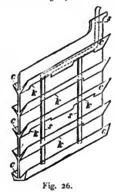


Fig. 26.

Der Masseträger der Elektrode wird aus einer mit schrägen Rippen *c* versehenen Platte gebildet, die aus leichtem, nicht leitendem Stoff hergestellt ist. Die Rippen sind mit langen, bis an die Rippenwurzel gehenden Aussparungen *k* versehen, durch welche einerseits geeignet gestaltete Stromleiter *s* hindurchgehen, andererseits die Masseschichten zwischen den einzelnen Rippen genügend dicke Verbindungsstreifen haben, um ein festes Anhaften der Masse am Träger zu sichern.

Verfahren zum Niederschlagen von Metallen auf Aluminium. — Eduard Mies in Budesheim, Rheinhessen. — D. R. P. 113816.

Das Aluminium wird in einer siedenden, mit etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von phosphorsaurem Natrium und schwefelsaurer Magnesia etwa fünf Minuten gekocht, mit Wasser abgespült und in den bekannten Metallsalzbädern, wie Kupfer, Zink, Zinn etc., der Einwirkung des Stromes unterworfen.

Durch das Kochen mit obigen Salzen wird die Struktur des Aluminiums derartig verändert (d. h. es tritt eine physikalische und keine chemische Veränderung des Metalls wie bei bekannten Verfahren ein), dass es leicht aufnahmefähig wird für andere Metalle und metallische Niederschläge mit grösster Kraft an sich zieht, um sich untrennbar damit zu verbinden.

Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten o. dgl. — »Columbus« Elektricitäts-Gesellschaft m. b. H. in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 113870.

Nach dem Hauptpatent werden die zu galvanisierenden Platten in dem Bade durch Elektromagnete gehalten, welche gleichzeitig als Kontakte dienen.

Es hat sich im Laufe der Ausübung dieser Erfindung ergeben, dass sich das mit dem galvanischen Ueberzug zu versehende Blech wegen seiner Wellen und Beulen nur auf einer sehr geringen Fläche an die Elemente anlegt und dass ausserdem ein Zinkniederschlag auf die Polfläche der Magnete nicht zu vermeiden ist, dessen Entfernung sich bei der erheblichen Anzahl der Tragstellen sehr umständlich gestaltet.

Aus diesem Grunde hat die Erfinderin die Anordnung derart getroffen, dass die Magnete auch ausschliesslich als Träger des Bleches benutzt werden können, während für die Stromzuführung besondere federnde Kontakte angebracht werden, welche zweckmässig in der Nähe der Magnete und symmetrisch zu denselben angeordnet sind.

Anodenträger für galvanische Bäder. — M. Kugel in Berlin und Carl Steinweg in Lüdenscheid. — D. R. P. 113871.

Der Anodenträger besteht aus einem dünnen Hohlkörper aus widerstandsfähigem, indifferentem Material, welcher entsprechend der Oberfläche des zu überziehenden Gegenstandes gestaltet ist und dessen nach der Kathode zu liegende Flächen durchlocht bezw. gitter- oder rostartig durchbrochen sind. Der so gebildete Hohlkörper wird mit Schnitzeln, Würfeln u. dgl. des niederzuschlagenden Metalls gefüllt, welches vermöge seiner losen Verteilung seinem Verbrauch entsprechend nachzurücken im Stande ist.

Auf diese Weise wird stets ein gleichbleibender Abstand zwischen der Kathode und dem wirksamen Anodenmaterial während der ganzen Operation gesichert und folglich auch die Stärke des Niederschlages an den einzelnen Stellen genau nach Erfordernis geregelt.

Dabei wird gleichzeitig die Verwendung des billigsten, weil beliebig geformten Materials ermöglicht.

Sammlerelektrode. — Carl Silber in Berlin. — D. R. P. 114026.

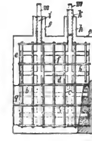


Fig. 27.

In den aus leichtem, nicht leitendem Stoff bestehenden Rahmen *e* ist das als Stromleiter dienende Gitter *d* eingelegt. Die Ableitungsstreifen *m* kommen hierbei in Aussparungen der Ansätze *g* und *h* zu liegen und werden durch die in die Aussparungen einschiebbaren Streifen *i* und *k* überdeckt. Die senkrechten Rahmenseiten sind mit Einschnitten versehen, in welche Hartgummistreifen *b* eingeschoben werden können. Letztere überragen den Rahmen auf beiden Seiten und sind an den vorspringenden Teilen mit Löchern versehen, durch welche die Hartgummistäbe *f* hindurchgesteckt werden. Bevor dieses geschieht, werden auf die den Stromleiter *d* bedeckende wirksame Masse Schutzstreifen *q* aus fein gelochten Hartgummiplatten gelegt, welche durch die Hartgummistäbe gegen die wirksame Masse gedrückt werden. Die angegebene Art der Zusammensetzung der Elektrode gestattet ein leichtes Auseinandernehmen derselben, um die schadhaft gewordenen Stromleiter durch einen neuen zu ersetzen. Ferner kann bei der Elektrode ein Werfen nicht eintreten, da die die Masse haltenden Streifen *b* und Stäbe *f* genügend elastisch sind, um ein Ausdehnen der wirksamen Masse zu gestatten.

Elektrodeneinrichtung. — The General Electrolytic Parent Company Limited in Farnworth in Widnes. — D. R. P. 114193.

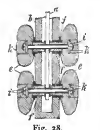


Fig. 28.

Die Erfindung bezweckt, bei einer Elektrodeneinrichtung die Anode derartig zu gestalten, dass einerseits der Stromsuleiter in einfacher Weise gegen die zerstörenden Einflüsse des Elektrolyten geschützt werden kann und andererseits die Anoden leicht von dem Leiter entfernt werden können, falls sie nach ihrer Abnutzung durch neue ersetzt werden sollen. Dies wird dadurch erreicht, dass der Leiter *a* von einem mit einer sich mit dem Elektrolyten nicht mischenden Flüssigkeit, wie Oel etc., gefüllten Behälter *b* umgeben ist, durch dessen Wandungen durchbohrte Kohleklötzchen *f* hindurchgesteckt sind, welche zwecks Herstellung der leitenden Verbindung auf der einen Seite mit dem Leiter verbunden sind, während sie auf der anderen Seite durch Schraubenbolsen *i* gegen die Anoden *e* gedrückt sind. Die aussen liegenden Anoden werden von dem Behälter *b* durch nichtleitende Hülsen *j*, welche über die Kohleklötzchen geschoben sind, isoliert, während die in Vertiefungen der Anoden *e* liegenden Schraubenbolsen *i* ebenfalls von einer isolierenden Masse *k* umgeben sind, um sie vor Zerstörung zu schützen.

Umschalter zur fortlaufenden Einschaltung von Gruppen einer Sammlerbatterie. — Julius Thomsen in Kopenhagen. — D. R. P. 114302.

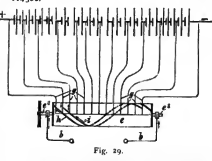


Fig. 29.

Auf der Walze *e* befinden sich zwei parallel zu einander verlaufende Metallschienen in Schraubengangform *h* und *i*, welche bei jedem Walzenumlauf nach einander mit zwei Schleiffedern *g g* in Berührung kommen. Hierdurch wird jede Gruppe fortlaufend der Reihe nach über die unter sich isolierten Zapfen e^2 mit der Verbrauchsleitung *b b* verbunden.

Zum Aufbau elektrolytischer Zersetzungsapparate geeignetes Elektrodensystem. — Raphael Eyken in Lille, Charles Leroy in Wasquehal und René Morits in Lille. — D. R. P. 114391.

Die Erfindung bezweckt die Herstellung elektrolytischer Zersetzungsapparate, deren Elektrodensysteme ausser ihrer Billigkeit noch den Vorzug haben, dass die Elektroden einander möglichst nahe angeordnet sind, und dass eine sehr schnelle und gleichmässige Zirkulation der Flüssigkeit über die Elektrodenfläche erreicht wird, was für die Erzielung einer hohen Ausbeute von grösster Wichtigkeit ist.

Diese Elektrodensysteme bestehen aus einer mit vorspringendem Rand versehenen geeigneten Platte, welche oben und unten mit, eventuell durch Auskehlungen mit einander verbundenen Kanälen versehen sind, und aus, die eigentliche Elektrode bildendem Drahtnetz, gewelltem und gelochtem Blech oder auch aus einem Netz von Kohlenstäben, das an der Innenfläche der Platte angeordnet ist. Die Platten sind oben und unten zwecks Zu- und Ableitung der Flüssigkeit mit seitlichen Tubulierungen versehen.

Der eigentliche Zersetzungsapparat wird nun aus diesen Elektrodensystemen in einfacher Weise dadurch hergestellt, dass man zwei derartige Elektrodenträger mit ihren vorspringenden Rändern, unter Einschaltung eines Diaphragmas, auf einander presst und verschraubt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Ferrini Rinaldo, Professore nel R. Istituto Tecnico Superiore di Milano. **Recenti progressi nelle Applicazione dell' Elettricità.** 3a Edizione Completamente e Rifatto.

Der Verfasser legt auf Grund mathematischer Betrachtungen in diesem Werke die neuesten Fortschritte der Elektrizität dar, indem er von den Grundbegriffen der mathematischen Einheit, des mathematischen Feldes u. s. w. ausgeht, kommt er im Verlauf seiner Betrachtungen auf die neuesten Apparate und Errungenschaften elektrotechnischer Thätigkeit zu sprechen. So behandelt er die verschiedenen neuen Methoden der Kraftübertragung und der Verwertung elektrischer Energie, ferner den Wehnelt'schen Unterbrecher, die verschiedenen Elektrizitätszähler, die Hertz'schen Wellen, die Marconi'schen Telegraphen mit ihren Verbesserungen, die Schnell-Telegraphie von Pollack und Virag, die Telephonie ohne Draht u. s. w. Das in seiner Eigenart einzig dastehende Buch bildet für jeden eine interessante Lektüre.

Vivarez, Henri. **Ancien élève de l'école polytechnique** (Bibliothèque Technologique). Les Phenomènes électriques et leurs applications; Etude Historique, Technique et Economique des transformations de l'énergie Electrique. Un volume in-8° carré de 376 pages avec 254 figures et une carte hors texte. Ce volume ne se vend que cartonné à l'anglaise — — — 15 frs. (Georges Carre et C. Naud, Editeurs. Paris). Vient de paraître.

In diesem Werke sind die Verwandlungen der elektrischen Energie nach ihrer historischen, technischen und national-ökonomischen Seite hin beleuchtet. Die Diktion ist eine populäre, allgemein verständliche und dabei doch streng wissenschaftliche. Mathematische Abhandlungen sind nahezu vollkommen vermieden, und so eignet sich das Werk hauptsächlich für denjenigen, der sich im allgemeinen, ohne auf spezielle Details einzugehen, über den heutigen Stand der Technik unterrichten will.

Hirsch, Arth. E., Diplomierter Ingenieur und **Wilknig, Franz. Elektro-Ingenieur-Kalender.** Berlin 1901. Text in Leder gebunden nebst 2 broschierten Notizblocks zum Anhängen. Preis 2,50 Mk. Berlin W. 35. Verlag von Oskar Cohlents.

Uppenborn, F., Stadtbaurat in München. **Kalender für Elektro-Techniker.** 18. Jahrgang 1901. Zweiter Teil mit Figuren im Text. München und Leipzig. Druck und Verlag von R. Oldenbourg. 1901. Preis 5 Mark in Leder gebunden.

Dem uns rühmlichst bekannten Kalender, der nunmehr in 18. Auflage vorliegt, noch irgend ein Wort der Empfehlung mit auf den Weg zu geben, ist wohl nicht nötig. Derselbe hat sich in den Jahren seines Bestehens so wohl eingebürgert und ist infolge seiner praktischen Anordnungen und seines reichen Inhalts jedem Elektro-Techniker ein ständiger und liebevoller Begleiter geworden. Wir wollen deshalb nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit unserer Leser auf die vorliegende neue Auflage, welche den Fortschritten der Wissenschaft und Technik entsprechend vermehrt und verbessert worden ist, hinzulenken.

Hărenz, Otto, Ingenieur und Maschinenfabrikant. **Theorie und Praxis der Luft-Ueberschussbeseitiger oder Schutzregler für Dampf-Kessel-Feuerungen u. s. w.** 4. veränderte Auflage. Leipzig. Druck und Kommissions-Verlag von J. J. Weber. 1901.

Koppel, Arthur. Fabrik für elektrische Anlagen und Lokomotiven. Album 1901. Berlin-Bochum.

Koppel, Arthur. Fabrik für elektrische Anlagen und Lokomotiven. Preisliste 1901. Hochleitungs-Materialien für elektrische Bahnen. Berlin-Bochum.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 39. Jahrgang. 1900. Erste und zweite Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin 1901. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder.

Classen, Prof. Dr. A. Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. 1. Band. Unter Mitwirkung von H. Cloeren, Assistent am anorganischen Laboratorium mit 78 Abbildungen und 1 Spektraltafel. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1901. Preis 20 Mk.

Das vorliegende Werk ist für den vorgeschrittenen Chemiker bestimmt, also in erster Linie für den Chemiker in technischen Betrieben und ferner für den Studierenden in höherem Semester. Es sind durchweg Methoden angegeben, welche sich in der Praxis bewährt haben, und da nun mehrere Methoden zu demselben Ziele führen, darf man, wenn nur eine derselben angegeben ist, ruhig der langjährigen Praxis des Verfassers vertrauen und sicher sein, dass dieselbe die vorteilhafteste und beste ist. Es sind in dem Werke die qualitativen quantitativen, massanalytischen und elektrolytischen Bestimmungen, sowie die gewichtsanalytischen Bestimmungen der Elemente zusammengestellt. Ferner sind die einzelnen Trennungen derselben sowohl die qualitativen, als auch die quantitativen behandelt, und bei jedem einzelnen Element ist die Methode der Analyse, der hauptsächlichsten und technisch wichtigsten Verwendungen derselben, in ausführlichster Weise wiedergegeben, wobei, wenn es nötig ist, auch auf die metronometrischen Methoden und sonstigen Einzelheiten, wie sie sich nach der Natur der Sache gerade ergeben, eingegangen ist. Es sind hierbei auch die seltenen Elemente, welche jetzt beginnen, in der Technik eine Rolle zu spielen, berücksichtigt. Wo es nötig war, sind die stöchiometrischen Berechnungen unter Zugrundelegung der chemischen Form durchgeführt, um dem Ausführenden einen Anhalt für die Art und Weise der Berechnung seiner Resultate zu geben. Das prachtvoll ausgestattete und mit einer grossen Anzahl von Abbildungen versehene Buch wird jedermann ein zuverlässiger und nie versagender Ratgeber auch bei den schwierigsten, analytischen Arbeiten sein, und wir empfehlen dasselbe allen unseren Lesern, die sich desselben bei ihrer Thätigkeit sicherlich gern mit Freuden bedienen werden.

Herzfeld, Dr. J. Korn, Dr. Otto. Chemie der seltenen Erden. Berlin 1901. Verlag von Julius Springer. Preis 5 Mk.

Mit der Erfindung des Auer'schen Glühlichtes begannen die seltenen Erden eine immer ausgedehntere Rolle in den verschiedenen Zweigen der Technik zu spielen, und während der Chemiker früher nur in der Vorlesung und im Laboratorium gelegentlich seines Studiums Gelegenheit hatte, dieselben kennen zu lernen, ist heutzutage ein grosser Teil der technischen Chemiker

mit der Verarbeitung seltener Erden nach irgend einer Richtung hin beschäftigt. Bei der Bedeutung, welche dieselben nunmehr gewinnen, tritt auch an den Chemiker das Bedürfnis heran, sich mit ihrer Natur und ihren Eigenschaften mehr vertraut zu machen. Zu diesem Zwecke ist das vorliegende Werk vorzüglich geeignet, da es das bisher so vernachlässigte Gebiet zum ersten Male in ausführlicherer Darstellung behandelt. Es sind in dem Werke nicht nur alle seltenen Erden in ihren Eigenschaften und Vorkommnissen beschrieben, sondern es sind auch die Methoden zur Analyse derselben zur Trennung und Spezialmethoden zu ihrer Erkennung hier gegeben. Es ist hiermit die Litteratur von Anfang an, seit die ersten Chemiker auf diese Körper stiessen, welche man heute als seltene Erden bezeichnet, berücksichtigt, und es bietet somit das vorliegende Werk im engsten Sinne des Wortes eine Encyklopädie über das Gebiet der seltenen Erden.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 2th. M. 18220. Verfahren zur Herstellung der Nickeloxydelektrode bei alkalischen Zinksammlern; Zus. z. Pat. 112351. Titus Ritter von Michalowski, Krakau.

Kl. 21h. V. 3801. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten hand- und stabförmigen Erhitzungswiderständen. Otto Vogel, Berlin, Platz vor dem neuen Thore 4.

Kl. 48a. P. 11264. Voltametrische Wage zum Einstellen auf bestimmte im elektrolytischen Bade niederzuschlagende Metallmengen. Wilhelm Pfanhauser jun., Wien.

Kl. 12i. E. 6085. Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. W. Engels, Essen a. d. Ruhr, Nicolaistr. 14.

Kl. 21f. S. 13134. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leitkörper für Wärme und Licht. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 21h. D. 11004. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten, ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen besteht. Louis David, Barcelona.

Kl. 21b. R. 13762. Verbesserte Elektrodenplatte für Sammelbatterien. Jean Baptiste Relinu. Ch. A. Rosier, Lewallois-Perret, Fr.

Kl. 21c. E. 7216. Schmelzsicherung. Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12d. F. 13274. Filterelement. Otto Fromme, Frankfurt a. Main.

Kl. 19d. M. 18025. Filterkörper. J. Malowich & Cie., Wien.

Kl. 21h. H. 24126. Elektrischer Heizkörper, welcher in die zu erhitzende Flüssigkeit eingetaucht wird. Maximilian H. Hersey, London.

Kl. 12i. Sch. 15552. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. Dr. Paul Schoop, Zürich.

Kl. 21b. M. 18398. Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. Pascal Marino, Brüssel.

Kl. 21c. S. 13406. Schmelzsicherung. Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 12l. O. 3325. Apparat zur ununterbrochenen Elektrolyse von Lösungen der Alkalichloride. Oesterreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

Kl. 21b. T. 6587. Sammlerelektrode mit auswechselbarer Bleiplatte. Zus. z. Pat. 117749. Internationales Patent- und Maschinen-, Ex- und Importgeschäft Richard Lüders, Zivilingenieur, Görlitz.

Kl. 21h. A. 7016. Sammler-Element mit regenerierender Bodenplatte. Allgemeine Akkumulatorenwerke G. Böhmer & Co., Berlin, Chausseestr. 48.

Kl. 21h. H. 21912. Elektrisch geheiztes Bügel- bezw. Plätteisen mit Lichtbogenerhitzung. La Société J. Hayem & Co., Paris.

Kl. 12d. T. 6729. Elektrisches Wasserfilter. W. Luther Teter u. John Allen Heany, Philadelphia.

Kl. 21h. K. 19028. Verfahren zur Herstellung von Akkumulatorplatten Ch. H. Knudsen, Kopenhagen.

Kl. 21g. N. 5288. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. Albert Nodon, Paris.

Kl. 40b. A. 6528. Verfahren zur Herstellung von Aluminium-Magnesiumlegierungen mit überwiegendem Aluminiumgehalt durch Elektrolyse. Paul Anlich, Berlin, Händelstr. 16.

Erteilungen.

Kl. 12p. 118607. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Tropinon. Firma G. Merk, Darmstadt.

Kl. 21g. 118563. Elektrolytischer Stromunterbrecher. W. A. Hirschmann, Berlin, Johannisstr. 14/15.

Kl. 21b. 118666. Verfahren beim Betriebe die Kapazität von elektr. Bleibatterien erheblich zu steigern. Dr. C. Heim, Hannover.

Kl. 21b. 118670. Elektrischer Sammler. V. Cheval u. L. Lindemann, Brüssel.

Kl. 21f. 118867. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden. H. Bremer, Neheim a. d. Ruhr.

Kl. 40a. 118676. Verfahren der elektrolytischen Gewinnung von Zink und anderen Metallen mit Benutzung lässlicher Metallanoden. Société des Piles Electriques, Paris.

Kl. 21f. 118988. Einrichtung zum Betriebe von Nernst-Lampen. Allg. Elektrizitätsges., Berlin.

Kl. 21f. 119052. Verfahren zum Anbringen eines neuen Kohlenfadens bei elektrischen Glühlampen. M. Dumont, Paris.

Kl. 21b. 119215. Sammlerelektrode aus gefaltetem Metallblech. P. Ribbe, Charlottenburg.

Kl. 21c. 119189. Schmelzsicherung mit auseinanderfedernden Hälftern für den Schmelzdraht. F. E. Greenstreet, Holborn, und E. J. Selby, Birmingham.

Kl. 21f. 119270. Verfahren zur Anregung von Nernst'schen Glühkörpern; Zus. z. Pat. 104872. Allgem. Elektrizitätsges., Berlin.

Kl. 21f. 119238. Vorrichtung zur Gewinnung fein zerteilter faseriger Kohle. A. Gruto, Turin.

Kl. 12l. 119361. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzkali durch feuerflüssige Elektrolyse; Zus. z. Pat. 117358. Ch. E. Acker, Niagara-Falls.

Kl. 21h. 119465. Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. Elektrizitäts-A.-G. Schuckert & Co., Nürnberg.

BRIEFKASTEN.

Wer liefert Apparate zur elektrolytischen Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff?



Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 4. 1. Juli 1901.

ÜBER DIE ENTFERNUNG DER DISSOZIERTEN IONEN.

Von *Dr. Robert Pauli.*

Bei Erklärung der Dissociation, wie dieselbe von Arrhenius begründet worden ist, resümieren sämtliche Elektrochemiker, welche bis dahin über die Dissociation geschrieben haben, u. a. Ostwald, Le Blanc, Jahn etc. wörtlich folgendermassen:

»Man ist offenbar berechtigt, zu fragen, wo nehmen die freien Ionen auf einmal ihre positiven und negativen Ladungen her, was doch bekanntlich gemäss der Lehre von der Elektrizität nur infolge eines Kraftaufwandes, d. i. einer Arbeitsleistung geschehen kann. Die Antwort ist ganz einfach: Diese Energie liefert die sogenannte Lösungs- resp. Verdünnungswärme«, die sogenannte »Ionisationswärme.«

Dies als Grundlage, will ich dazu übergehen, den Abstand zu berechnen, den die dissociierten Ionen innerhalb einer vom elektrischen Strom nicht durchflossenen Lösung von einander haben.

Bekanntlich beträgt die Arbeit, welche entgegen der Anziehung zweier Massenpunkte, falls diese mit gleichen und entgegengesetzten Elektrizitätsmengen E_1 beladen sind:

$$\frac{E_1^2}{981\,r_1} - \frac{E_2^2}{981\,r_2} \text{ cm gr. sec.}$$

wenn r_1 den Abstand zu Beginn der Arbeit, r_2 den nach Ende der Arbeit repräsentiert. Im Falle ich also die Abstände der Ionen vor der Dissociation — dies wäre also der Abstand der Atome im indissociiertem Molekül, infolge dessen geringer Grösse die Ionen sich entladen — mit r_1 bezeichne und r_2 den nach der Dissociation, E_1 die Ladung eines jeden Ions, so stellt der obige Ausdruck die Arbeit dar, welche nötig ist, um ein einzelnes Molekül zu dissociieren.

Betrachte ich nun irgend ein Gramm-Molekül einer gelösten Verbindung in einer Verdünnung, wo die molekulare Leitfähigheit ihr Maximum erreicht hat und nach der Arrhenius'schen Theorie die sämtlichen Moleküle dissociiert sind, und sind in einem Gramm-Molekül n· Milliarden Einzel-Moleküle, welche Zahl ich kurz mit N bezeichne, so stellt der Ausdruck

$$N\left(\frac{E_1^2}{981\,r_1} - \frac{E_1^2}{98\,1 r_2}\right) \text{ cm gr. sec.}$$

die gesamte bei der Dissociation geleistete Arbeit dar, welche nach den oben erwähnten Betrachtungen Ostwald's, Le Blanc's, Arrhenius' etc. gleichzusetzen ist der Verdünnungswärme L, falls man annimmt, dass in der gesättigten Lösung noch nicht eine Dissociation eingetreten ist; also

$$\frac{N}{981}\left(\frac{E_1^2}{r_1} - \frac{E_1^2}{r_2}\right) = LA$$

wo A das mechanische Wärmeaquivalent bezeichnet.

Ist die Verbindung eine einwertige elektrochemische Verbindung, z. B. Na Cl, H Cl, Cu^1_2, $SO_{4^{1/2}}$, $H_{2^{1/2}}$, $SO_{4^{1/2}}$, die bekanntlich zu ihrer Zersetzung eine Elektricitätsmenge von 96540 Coulomb = 9654 cm gr. sec. benötigt, so ist der Ausdruck

$$N E_1^2 = 96\,542 \text{ cm gr. sec.},$$

so dass die Relation gilt:

$$\frac{96\,54^2}{981}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) = LA \text{ cm gr. sec.}$$

d. i.

$$\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} = \frac{LA\ 981}{96\,54^2} \text{ cm gr. sec.}$$

Hieraus folgt

$$\frac{1}{r_1} - \frac{LA \cdot 981}{96\,54^2} = \frac{1}{r_2}$$

Da nun offenbar $\frac{1}{r_1}$ grösser sein muss als $\frac{1}{r_2}$, so sieht man, dass dieser Ausdruck, so lange L positiv ist, d. h. das Molekul mit einer Wärmeabsorption in die Verdünnung übergeht, die einleuchtende Relation besteht, dass der Wert $\frac{1}{r_1}$ um die Grösse

$$\frac{LA \cdot 981}{96\,54^2} \text{ cm gr. sec.}$$

grösser sein muss als der von $\frac{1}{r_2}$.

Der Wert von L ist im Maximum ca. 500 Cal, so dass der Unterschied zwischen $\frac{1}{r_1}$ und $\frac{1}{r_2}$ ungefähr

$$\frac{424 \cdot 981 \cdot 500 \text{ cm gr. sec.}}{96\,54^2}$$

betragen würde.

Nun gehen aber bekanntlich sehr viele Moleküle, u. a. H Cl, H_2SO_4 etc. mit einer Wärmelösung nicht nur in Lösung, sondern auch in ihre Verdünnung über, und man kommt daher zu ganz absonderlichen Resultaten, dass nämlich der Abstand der Ionen vor der Dissociation bei diesen Molekülen grösser sein muss als nach derselben. Wenn auch dies Resultat energetisch durchaus möglich ist, indem zwei gleiche entgegengesetzte elektrische Massen sehr wohl bei ihrer Annäherung eine Arbeit zu leisten im Stande sind, so dürfte aber der Name Dissociation, d. i. Auseinandergehen, mindestens nicht mehr passen.

Aus obiger Formel ist auch ferner ersichtlich, dass alle Ionen infolge der verschiedenen Verdünnungswärmen verschiedene Abstände von einander haben, und da die Abstände sowohl grösser wie kleiner werden können, können sie auch, im Falle die Verdünnungswärme gleich Null ist, konstant bleiben vor und nach der Dissociation.

Diese aus der Dissociationshypothese sehr eigenartigen Folgerungen bedürfen noch durchaus einer Erklärung; zumal aber, wie es möglich sein soll, dass unter diesen Umständen die molekulare Leitfähigkeit einem Maximum mit zunehmender Verdünnung zuschreiten kann. Ob dieser Widerspruch zwischen Thatsachen und der aus der Dissociationshypothese sich notgedrungen ergebenden Theorie jemals gelöst wird, halte ich fur sehr fraglich. — Denn nach der Dissociationshypothese und den vorstehend aus dieser abgeleiteten Folgerungen müssten die Ionen H_2 und SO_4, H und Cl, um überhaupt als elektrische Massen eine Arbeit aus ihrem Energie-Inhalte hergeben zu können, schon vor der Dissociation, d. i. also vor der Verdünnung mit Wasser, elektrisch geladen sein. Da sie nun in unendlicher Verdünnung einen viel kleineren Abstand haben müssen auf Grund der vorstehend abgeleiteten Formel, so würden also die elektrischen Ionen H und Cl, H_2 und SO_4 um so leichter an einander vorbeigleiten, je näher sie einander sind. Diese Anschauung spricht aber gerade gegen die Erklärung, dass die Ionen auf Grund der Dissociation durch ihre grössere Entfernung die elektrischen Leiter des Stromes sind.

In meiner energetischen Theorie des chemischen Moleküls, die ich vor einer Reihe von Jahren herausgab, habe ich mich bemüht, das Wesen der Verdünnungswärme darzuthun, ohne dass mir die Anhänger der Dissociationshypothese einen Einwand gemacht hätten. Interessant wäre es mir nun zu erfahren, — in Lehrbüchern und Litteratur befindet sich hierüber nichts — wie diese notwendigen, aus der Dissociation sich ergebenden und zu gleicher Zeit in so krasser Form gegen sie sprechenden Gesetze sich werden halten lassen.

Jedenfalls ist es physikalishh ganz und gar unzulässig aus Erscheinungen wie sie durch die elektrische Erregung seitens der Elektroden eines Stromes innerhalb einer Lösung hervorgerufen werden, Schlüsse zu ziehen auf die elektrische Verteilung, sobald man den Strom unterbricht, also die elektrische Erregung entfernt.

Dass infolge des elektrischen Stromes eine Dissociation eintreten kann, ist physikalisch durchaus folgerichtig, dass aber das blosse Lösen eines Crystalls in Wasser in demselben elektrische Verteilungen hervorrufen soll, halte ich für mindestens bis dato unerwiesen.

Videant Consules. —

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Wenn der jedem Metall eigentümliche Lösungsdruck genau bekannt wäre, könnte man eine absolute elektromotorische Reihe für die Metalle aufstellen. Le Blanc[1]) schlägt auf Grund der Neumann'schen Arbeit und unter der Annahme, dass der osmotische Druck einer total getrennten, normalen Lösung (welche im getrennten Zustande ein Gramm-Molekül enthält) gleich 27 Atmosphären ist, folgende Reihe vor:

Elektromotorische Reihe von Metallen in einer Lösung.
(Wert von P bei 17° C.)

	Atmosphären
Zink	$9{,}9 \times 10^{18}$
Cadmium	$2{,}7 \times 10^{6}$
Thallium	$7{,}7 \times 10^{2}$
Eisen	$1{,}2 \times 10^{4}$
Cobalt	$1{,}9 \times 10^{0}$
Nickel	$1{,}3 \times 10^{0}$
Blei	$1{,}1 \times 10^{-3}$
Wasserstoff	$9{,}9 \times 10^{-4}$
Kupfer	$4{,}8 \times 10^{-20}$ (?)
Quecksilber	$1{,}1 \times 10^{-16}$
Silber	$2{,}3 \times 10^{-17}$
Palladium	$1{,}5 \times 10^{-36}$

Jedoch fand man, dass die wirkliche Erklärung der scheinbaren Anomalien in den elektromotorischen Reihen in der variablen Anzahl der in der Lösung befindlichen Ionen zu suchen war. Nach dieser Theorie müsste die Stellung der Metalle in den Reihen in verschiedenen Lösungen sich verändern in Uebereinstimmung mit der Anzahl der Ionen des gegebenen Metalls, welches in der gegebenen Lösung bestehen kann.

Komplexe Ionen. Die unregelmässige Lage von Kupfer, Gold und Silber in Cyanid-Lösungen ist hier zum ersten Male erklärt. Gemäss dieser Ansicht giebt es sehr wenige metallische Ionen dieser Metalle in den Lösungen ihrer Cyanide. Z. B. trennt sich das Doppel-Cyanid von Gold und Kalium (Kalium-Gold-Cyanid) zuerst in ein positives Ion K (+)[2]) und ein negatives Ion $AuCy_2$ (—). Das letztere trennt sich auch in Uebereinstimmung mit dem »Massengesetz« in sehr geringem Masse in AuCy (±) und Cy (—), und das AgCy trennt sich ebenfalls nach demselben Massengesetz unendlich viel Mal in Au (+) und Cy (—). Die metallischen Gold-Ionen, welche auf diese Weise in unendlicher Anzahl in Cyanidlösungen vorhanden sind, sind die einzigen, welche durch osmotischen Druck gegen den Lösungsdruck wirken können. Daher wird durch den noch niederen osmotischen Druck der wenigen vorhandenen Gold-Ionen trotz des niederen Lösungsdruckes des Goldes das Potential des Goldes in Cyanid-Lösungen bedeutend hoch. Seine Löslichkeit ist also dadurch erklärt.

Jedoch zeigt ein hohes Potential nicht notwendigerweise die grosse Löslichkeit eines Metalles an; dasselbe kann in der That das Gegenteil anzeigen. Z. B. ist die elektromotorische Kraft in Kalium-Cyanid-Lösungen hoch; in Kalium-Sulfit-Lösungen aber ist sie noch höher, was in diesem Falle von der ausserordentlichen Unlöslichkeit des Silbersulphits herrührt. Diese ausserordentliche Unlöslichkeit des Silbersulfits reduziert die Anzahl der in der Lösung vorhandenen metallischen Silber-Ionen zu einem Minimum, vermindert den osmotischen Druck der Ionen und vermehrt daher die elektromotorische Kraft.

Die Erklärung dieser bemerkenswerten Ausnahmen, welche »die Regel bestatigen«, ist der Arbeit des Prof. Ostwald zu verdanken, der mehr als jeder andere die vorhandenen Lücken ausgefullt und die durch die neuen Ansichten entstandenen Schwierigkeiten beseitigt hat.

Es ist ausser allem Zweifel, dass Gold, Silber und Kupfer in den Cyanidlösungen sich hauptsächlich mit Cy_2 zu elektronegativen Ionen $AuCy_2$ (—), $AgCy_2$ (—) und $CuCy_2$ (—) verbinden.

In Bezug auf Silber kann dieser Schluss thatsächlich aus Hittorf's früheren Experimenten gezogen werden und in Bezug auf Gold und Kupfer aus den schon beschriebenen Ostwald'schen Versuchen[3]). Diese Ionen sind von Ostwald als »komplexe Ionen« bezeichnet worden, um anzudeuten,

[1]) Elements of Electro-chemistry p. 228.

[2]) + bedeutet positiv geladen; — negativ geladen; ± neutral.

[3]) Siehe Christy, »The Solution and Precipitation of the Cyanid of Gold«, Trans. XXVI, 758 et seq.

dass sie die Metalle in einer Verbindung enthalten, in welchen ihre gewöhnlichen chemischen Reaktionen gänzlich unwirksam sind. Es giebt noch andere solcher Verbindungen: die Thiosulfite von Gold und Silber, die Ferrocyanide und Ferricyanide, die Platinchloride etc., bei denen alle Reaktionen auf Gold, Silber, Eisen und Platin, die sie enthalten, fehlschlagen. Die alkalischen Schwefelhydrate vieler Metalle sind gleichfalls Beispiele dieser Thatsache.

Aus diesem Grunde ergeben alle gewöhnlichen Reagenzien keine Fällung des Goldes und Silbers aus ihren Cyanidlösungen. Daher verursacht auch der elektrische Strom einen Uebergang des elektronegativen Ions vom negativen zum positiven Pol oder der Anode, in der entgegengesetzten Richtung zu derjenigen, welche die Metalle gewöhnlich einschlagen, und nur die verhältnismässig wenigen elektropositiven Gold-Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, wandern nach der Kathode oder der elektronegativen Elektrode des Fällungsgefässes. Wie ich schon in meiner vorher angeführten Schrift gezeigt habe, verzögert dies das elektrische Niederschlagen des Goldes aus den Cyanid-Lösungen. Dagegen fällen die Kalium-Ionen, indem sie ihre elektrische Ladung an die Kathode abgeben, das Gold aus der benachbarten Lösung. Nichtsdestoweniger verzögert die Wanderung der $Au\,Cy_2$ (—)-Ionen nach der Anode bedeutend das Niederschlagen des Goldes.

Um den grossen Unterschied in dem osmotischen Druck, der von den komplexen Ionen ausgeübt wird, im Vergleich zu jenem bei gewöhnlicher Trennung zu zeigen, seien die folgenden Beispiele aus der Arbeit Ostwald's und seiner Schüler angeführt:

Gewöhnliche Trennung wird dargestellt durch Lösungen von Chlorkalium, Kupfersulfat, Silbernitrat und Chlorwasserstoffsäure. Diese trennen sich in folgender Weise:

$KCl = K(+) + Cl(-)$, praktisch gänzlich getrennt bei $\frac{M}{10{,}000}$

$Cu\,SO_4 = Cu\,(+) + SO_4\,(-)$, » » » » $\frac{M}{10{,}000}$

$AgNO_3 = Ag\,(+) + NO_3\,(-)$, » » » » $\frac{M}{1{,}000}$

$H\,Cl = H\,(+) + Cl(-)$, » » » » $\frac{M}{100}$

Die obigen charakteristischen Fälle zeigen, dass der Grad der Trennung bei verschiedenen Salzen ausserordentlich variiert, aber bei vielen Substanzen, wie Silbernitrat und Chlorwasserstoffsäure, bei sehr mässigen Verdünnungen vollkommen ist.

Im Gegensatz hierzu betrachte man ein komplexes Ion, welches z. B. durch die Trennung von Kalium-Silber-Cyanid erzeugt worden ist. Nach einer Untersuchung von Morgan[4]) findet die Trennung in drei Stufen statt.

Von diesen ist die erste sehr vollkommen:

$K\,Ag\,Cy_2\,(\pm) = K\,(+) + AgCy_2\,(-)$.

(Das letztere ist das »komplexe Ion«.)

Die zweite Stufe verläuft in geringerem Grade:

$Ag\,Cy_2\,(-) = Ag\,Cy\,(\pm) + Cy\,(-)$.

Die dritte erfolgt in unendlich kleinen Spuren:

$Ag\,Cy\,(\pm) = Ag\,(+) + Cy\,(-)$.

Für $\frac{M}{20}$ $KAg\,Cy_2$ zeigt Morgan, dass die erste Stufe fast vollständig ist; die zweite ist $2{,}76 \times 10^{-3}\,M = 5\,\%$ getrennt, die dritte zeigt Ag (+)-Ionen von $3{,}65 \times 10^{-11}$ M $= 3{,}65 \times 108 \times 1000 \times 10^{-11} = 3{,}94 \times 10^{-6}$mg pro l; — d. h. es befinden sich nur etwa vier Millionstel eines Milligramms Silber in ionischem Zustande in einem Liter einer solchen Lösung.

Wir wollen dies mit der Trennung in einer $\frac{M}{20}$ $Ag\,NO_3$-Lösung vergleichen. Nach Morgan ist dieselbe 86,5 % getrennt, daher wird ein Liter einer solchen Lösung $0{,}865 \times 108 \times \frac{1000}{20} = 4{,}36 \times 10^3$mg von Ag(+)-Ionen pro Liter enthalten.

Das Verhältnis der Silber-Ionen in Cyanidlösung zu denjenigen in der Nitratlösung ist daher:

$$\frac{4{,}36 \times 10^3}{3{,}94 \times 10^{-6}} = 1{,}11 \times 10^9.$$

Daher sind mehr als billionmal so viel Silber-Ionen in $\frac{M}{20}$ Silbernitrat als in Silbercyanid enthalten.

[4]) Zeitschr. für Phys. Chemie, Bd. XVII. S. 513.

Dies erklärt auf einmal die Ursache des grossen Unterschiedes zwischen dem osmotischen Druck der Silber-Ionen in der Nitrat- und in der Cyanidlösung und infolgedessen den Grund, warum die elektromotorische Kraft des Silbers in den Cyanidlösungen um so viel grösser ist. Kalium-Gold-Cyanid verhält sich ganz ähnlich wie Kalium-Silber-Cyanid. Ferner sollte man meinen, dass die Ionen nach dieser Ansicht sich nur bilden oder verschwinden können in unendlich kleinen Spuren, welche zur Erzeugung eines statischen Gleichgewichtszustandes genügen, wenn sie nicht paarweise positiv und negativ auftreten oder verschwinden, wie es bei dem beständigen Durchgang des Stromes durch die elektrolytische Zelle erfolgt. Aus diesem Grunde muss man für jede galvanische Zelle zwei Elektroden haben, eine, welche die elektrische Entladung der positiven Kathionen und eine, welche diejenige der negativen Anionen aufnimmt. Ohne diese beiden ist ein beständiger Strom unmöglich.

Betrachten wir z. B. die Daniell-Zelle. Ist der Lösungsdruck des Zinks P_1, der osmotische Druck der im Zinksulfat vorhandenen Zink-Ionen p_1, und sind die entsprechenden Werte für Kupfer P_2 und der im Kupfersulfat auftretenden Kupfer-Ionen p_2, so ist die elektromotorische Kraft des Zinks im Zinksulfat:

$$\pi_1 = \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_1}{p_1}$$

und diejenige des Kupfers in Kupfersulfat:

$$\pi_2 = \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_2}{p_2}.$$

Eins von beiden allein kann keinen beständigen Strom erzeugen, sondern nur eine statische Ladung der Ionen, welche eine weitere Wirkung verhindert; wenn sie aber in einem geschlossenen Stromkreis vereinigt sind, wie im Daniell-Element, so ergiebt sich ein Unterschied des Potentials wie folgt:

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{0{,}0575}{2} \left(\log \frac{P_1}{p_1} - \log \frac{P_2}{p_2}\right)$$

$$= \frac{0{,}0575}{2} \log \frac{P_1 \times p_2}{p_1 \times P_2}$$

Andrerseits würde in einer Konzentrationszelle mit irgend einem dieser Metalle (z. B. Kupferelektroden), von denen die eine in einer starken, die andere in einer schwachen Kupfersulfatlösung sich befindet, fur die obige Formel sein: $P_1 = P_2$, und der einzige Unterschied würde in der verschiedenen Konzentration der Ionen p_1 und p_2 in der starken und schwachen Lösung bestehen.

Unter diesen Voraussetzungen ist in diesem Falle:

$$\pi = \frac{0{,}575}{2} \log \frac{p_2}{p_1}$$

Hier nimmt also augenscheinlich der Lösungsdruck des Metalles selbst keinen Anteil an der Erzeugung der elektromotorischen Kraft der Kombination. Diese beruht gänzlich auf der relativen Anzahl der in den starken und schwachen Lösungen vorhandenen Ionen. Die Lösung, welche die kleinere Anzahl der Ionen pro Volumen-Einheit enthält, wird dem Lösungsdruck des eingetauchten Metalls den geringeren Widerstand entgegensetzen, und das eine Metall wird aufgelost, das andere gefällt.

Der obige Umriss giebt nur einen kurzen summarischen Ueberblick über die kühnsten und tiefsten Schlüsse, welche auf einem der wichtigsten Gebiete der physikalischen Chemie gezogen worden sind. Man kann vielleicht annehmen, dass die bisher erreichten Schlüsse beendigt sind. Sie ruhen jedoch auf einer so festen Grundlage experimenteller Arbeit und erklären so viel, dass es andererseits unerklärlich ist, dass sie soviel Wahrheit enthalten. Die Einzelheiten werden wahrscheinlich ganz anders, als wie wir erwarten, erfullt werden; aber der grosse Teil scheint gewinnbringend zu sein. Die Wichtigkeit dieser neuen Ansichten beim Studium der chemischen Geologie und der Fallung der Metalle in jedem Zweige der Metallurgie und in allen Gebieten der praktischen Chemie ist in ausserordentlichem Masse gewürdigt und benutzt worden. Es ist nicht zu viel gesagt, dass die ionische Wirkung das ganze Pflanzen- und Tierleben ausmacht, und dass die neuen Ansichten eine Revolution in dem Studium der physikalischen Chemie, Biologie, Pathologie und Therapeutik hervorrufen werden. Auf jedem Gebiete der Physik, auf das sie angewandt wurden, haben sie wie ein Gärmittel gewirkt, und Bände sprechen für ihre Anwendbarkeit und Fruchtbarkeit.[6])

Einwendungen gegen die neue elektrolytische Theorie. Die obigen Theorien sind von Seiten tüchtiger Chemiker und Physiker nicht ohne Widerspruch aufgenommen worden. Viele der ersten Gegner

[6]) Diejenigen, welche sich für diese Ideen interessieren, finden diesen Gegenstand behandelt in: Ostwald's Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, Leipzig, 1896 (1150 S.): seine Chemische Energie, Leipzig, 1893 (1090 S.) und Nernst's Theoretische Chemie, Stuttgart 1893 (580 S.).

sind überwunden worden, und Punkt für Punkt ist gegen den härtesten Widerspruch gewonnen worden. Aber noch immer sind schwerwiegende Gegner im Felde. Die englische Schule, welche von Pickering mit seiner »Hydrat-Theorie« geführt wird, widersetzt sich aufs hartnäckigste der neuen Theorie der »Dissociation«. Andere, wie Crampton in England und Bucherer in Deutschland, haben im Gegensatz zu der »Dissociations«-Theorie die »Associations-Theorie« vorgeschlagen. Die Schlacht wogt noch immer. Während der Ausgang derselben im wesentlichen sicherlich zu Gunsten der neuen Ansichten sein wird, wird es augenscheinlich kaum ausbleiben, dass über gewisse wenige, aber wichtige Punkte ein Einverständnis zustande kommt.

Es muss bemerkt werden, dass die Anhänger der Trennungstheorie in toto die Wirkung des gelösten Körpers vernachlässigen. Früher richteten die Chemiker ihr Augenmerk auf die geheimnisvolle Kraft des Solventen, um irgend eine zweifelhafte Frage aufzuklären. Die neuen Theoretiker ignorieren den Solventen gänzlich. Sie haben angenommen, dass der Solvent nicht imstande ist, Dissociation und Elektrolyse hervorzurufen. Sie nehmen sie einfach an aus der Natur eines Vacuums, in welchen die Ionen frei expandieren können, und ferner wird alles aus dem Druck der Ionen und nicht aus dem Medium hergeleitet.

Jedoch sind schon Anzeichen der Reaktion vorhanden. Es ist bemerkt worden, dass nicht alle Salze in Elektrolyte umgewandelt werden können. Einige sind in dieser Hinsicht fast unwirksam. Mit andern Worten: nicht alle Flüssigkeiten können Vacua werden, in denen sich die Ionen verflüchtigen können. Die Thatsache genügt allein, um zu zeigen, dass die Natur des Solventen nicht ohne Einfluss auf die Diccociation ist.

Ausserdem wandte man ein, dass die meisten der Solventen, welche zur Elektrolyse geeignet sind, Sauerstoff enthalten, und dass diejenigen, welche die grösste Kraft besitzen, auch den meisten Sauerstoff enthalten. Darauf nahm man an, dass höchstwahrscheinlich der Sauerstoff eher vierwertig ist als zweiwertig, wie man gewöhnlich annimmt. Die Thatsache, dass Kohle, welche stets vierwertig ist, sich mit Sauerstoff zu Kohlenmonoxid (CO) verbindet, begünstigt diese Ansicht. Wenn Sauerstoff wenigstens potential als vierwertig angesehen wird, ist auf einmal eine Erklärung für die wohlbekannten Veränderungen im Krystallwasser der Salze gefunden; desgl. für Pickering's bemerkenswerten Reihen der »Hydrate«; aber schliesslich tritt der Gedanke auf: »Können die Ionen nicht bloss eine Trennung des gelösten Salzes, sondern auch eine Verbindung der getrennten Ionen mit einem oder mehreren Wassermolekülen sein?«

Man nahm zuerst an, dass alle Solventen, welche Elektrolyte bilden können, Sauerstoff enthielten. Dies wurde jedoch durch Ostwald's Entdeckung widerlegt, dass verflüssigtes Ammoniak (NH_3), ein Nichtleiter, leitungsfähig wird, wenn Salze in ihr gelöst werden. Dies bewies, dass die ionisierende Kraft nicht aus der Anwesenheit von Sauerstoff entsprang. Von Bruehl[6]) wurde jedoch darauf hingewiesen, dass der Stickstoff in NH_3 ebenso wie der Sauerstoff zwei freie Wertigkeiten hat, welche wie jener Ionisation hervorrufen können. Er sagt voraus, dass das verflüssigte anhydrische HCN, ebenso wie PCl_3 und $AsCl_3$, aus ähnlichen Gründen ähnliche Wirkungen haben werde. Nernst[7]) hat ebenfalls auf das eigentümliche Verhältnis zwischen der trennenden Kraft der Solventen und ihrer dielektrischen Konstanten hingewiesen. Letztere sind für einige Solventen in folgender Tabelle zusammengestellt:

Dielektrische Konstanten (Nernst).

Gase	1,00
Kohlenwasserstoffe	1,7 bis 2,6
CS_2	2,6
Aether	4,1
Ester	6,9
Essigsäure	9,7
Alkohol	26,0
Wasser	80,00

Diese Reihe kann beinahe dazu dienen, die relativ trennende Kraft dieser Substanzen zu zeigen.

Thuring[8]) hat ebenfalls auf den bemerkenswerten Unterschied der dielektrischen Konstanten zwischen Wasser und Eis hingewiesen; diejenige des Wassers beträgt nämlich bei 0° C. 79,46 und jene des Eises bei 2° C. nur 3,36. Er giebt auch als Konstante der flüssigen Essigsäure 10,30 und für feste 2,79 an. In allen diesen Fällen vermehrte sich die trennende Kraft mit der dielektrischen Konstanten.

Es scheint daher, als ob die Anhänger der Trennungstheorie die Wirkung des Solventen zu sehr ignoriert haben und als ob erstere in die zuletzt erwähnte Theorie eingeschlossen werden müsste. Warum sollte

[6]) Z. f. Phys. Ch., XXVII., 319 (1898).
[7]) Z. f. Phys. Ch., XIV., 622 (1894).
[8]) Z. f. Phys. Ch., XIV, 286 (1894).

auch die Wirkung des Solventen vernachlässigt werden? Seine chemische Wirkung ist zwar sehr gering, aber wenn man die Wirkung (in verdunnten Lösungen) seiner verhältnismässig grossen Masse in Rechnung zieht: erklärt dies nicht, warum verdünnte Lösungen mehr getrennt werden als starke? In der letzteren behält die Kohäsion des festen Körpers, selbst wenn er gelöst ist, noch eine gewisse Wirkung; aber da die Masse des Salzes sich verringert und diejenige des Solventen sich vermehrt, so ersetzt der letztere durch seine Masse, was ihm an Intensität fehlt.

Wenn der Solvent ohne Wirkung ist, warum verursacht nicht der Lösungsdruck der Metalle, dass diese sich ebenso frei in einem Vacuum oder in der Luft ionisieren? Und warum sollte ein Solvent wirksam und der andere es nicht sein?

Der Streit über die Trennungstheorie wurde in England besonders heftig geführt in der Zeitschrift »Nature«[9]), welche im Jahre 1897 herausgegeben wurde.

Man kann den Streit kaum ohne das Gefühl lesen, dass die Dissociationstheorie im ganzen die bessere ist. Aber die Anhänger der Association, von Pickering geführt, haben nicht ganz Unrecht. Pickering führt einen sehr bemerkenswerten Versuch an. Er sagt, dass, wenn eine Lösung von Propyl-Alkohol in Wasser in eine halbdurchlässige Membran gebracht wird, das äussere Wasser durch die Membran in das Innere derselben hindurchgeht. Dies scheint zu beweisen, dass die Membran für Wasser, aber nicht für Propyl-Alkohol durchlässig ist. Er fügt jedoch hinzu, wenn das Gefäss in Propyl-Alkohol eingetaucht wird, tritt der letztere durch die Membran in das Gefäss ein, während das Wasser nicht austreten kann. Dies würde wiederum beweisen, dass die Membran für Propyl-Alkohol, aber nicht für Wasser durchlässig ist. Er betrachtet dies als eine reduktio ad absurdum. Wetham aber weist darauf hin, dass dieses Experiment dahin ausgelegt werden kann, dass die Membran entweder für Wasser oder für Propyl-Alkohol durchlässig ist, aber nicht für ihre associerten Moleküle oder für die Lösung des einen in dem anderen.

[9]) Nature, vol. LV, Dr. H. E. Armstrong, p. 78, gegen; Prof. O. J. Lodge, p. 151, dafür; W. C. D. Wetham, für, p. 152; Spencer Pickering, gegen, p. 223; Lord Raleigh, p. 253, für; Lord Kelvin, p. 273, agnostisch, wenn nicht ganz skeptisch; Prof. J. Willard Gibbes, p. 461, für, antwortet auf einige von Lord Kelvins Einwendungen; W. C. D. Wetham, p. 606, für, antwortet Pickering. Der Streit ist fortgesetzt in »Nature«, vol. LVI, p. 29.

Wetham weist auch darauf hin, dass die Annahme, die Ionen seien von einander getrennt, in keiner Weise der Annahme widerspricht, dass sie wirklich in irgend einer bis jetzt unbekannten Weise mit dem Solventen verbunden sind.

Lord Kelvin (loc. cit. p. 273) nimmt eine agnostische, wenn nicht zweifelhafte Stellung ein. Nach Anführung des Problems vom osmotischen Druck sagt er:

»Keine Molekular-Theorie kann uns für Zucker, gewöhnliches Salz oder Alkohol, welche in Wasser gelöst sind, sagen, welches der wahre osmotische Druck gegen eine nur für Wasser durchlässige Membran ist, ohne Gesetze in Rechnung zu ziehen, die uns gegenwärtig noch unbekannt sind und ohne die drei Sätze der gegenseitigen Anziehung oder Abstossung zu betrachten: 1. zwischen den Molekülen der gelösten Substanz, 2. zwischen den Molekülen des Wassers und 3. zwischen den Molekülen der gelösten Substanz und denjenigen des Wassers.«

Er folgert dies mit einer Warnung gegen die ungebührliche Hast, theoretische Ansichten anzunehmen, welche noch der Debatte offenstehen.

Auf Seite 461 (loc. cit.) zeigt Prof. J. Willard Gibbes, dass man in dem von Lord Kelvin angeführten Falle für verdünnte Lösungen, in welchen das Verhältnis der Dichtigkeit und des Druckes der gelösten Substanz gleich dem eines Gases ist, nur notwendigerweise eine einzige numerische Konstante dem Verhältnis zwischen der Dichtigkeit und dem osmotischen Druck hinzuzufügen braucht, um das Problem zu lösen.

Man muss sich erinnern, dass die grössten Erfolge der neuen Theorie nur bei verdünnten Lösungen gezeitigt worden sind; eine vollständige Theorie der Lösungen aber muss alle Zustände von der verdünnten Lösung bis zur gesättigten und zum festen Körper mit ihren verschiedenen Hydraten enthalten.

Bei der Beschreibung der Annahmen in der neuen Theorie der ionischen Trennung sagt Le Blanc:[10])

»Die Teilchen, welche durch die Trennung (die Ionen) entstehen, sind elektrisch geladen und enthalten äquivalente Beträge von positiver und negativer Elektrizität. Natürlich muss man fragen: Woher kommen diese plötzlichen elektrischen Ladungen? Sie scheinen aus nichts hervorgerufen zu sein. Eine befriedigende Antwort ist nicht schwer zu geben. Bekanntlich verbinden sich metallisches Kalium und Jod zu Jodkalium. Dabei wird

[10]) Le Blanc, Elements of Electro-chemistry, p. 60.

Wärme erzeugt, welche beweist, dass die beiden Körper in einen Zustand übergangen sind, in welchem sie weniger Energie als vorher enthalten. Ein gewisser Betrag von chemischer Energie bleibt aber zweifellos noch zurück, und wenn das Salz in Wasser gelöst wird, verwandelt sich der grössere Teil dieser chemischen Energie in elektrische, durch den Einfluss des Solventen. Diese Energie ist in den Ladungen der Ionen aufgespeichert. Das Kalium-Ion ist positiv, das Jod-Ion negativ elektrisch. Mit Hilfe des elektrischen Stromes kann man diesen Ionen die Energie in Form von Elektrizität zuführen, welche notwendig ist, um ihnen die Energie zu verleihen, welche sie ursprünglich als Elemente besassen. In solchem Falle trennen sie sich in der gewöhnlichen molekularen Form an den Elektroden.«

Es muss bemerkt werden, dass Le Blanc in dieser Erklärung der Art der Bildung der Ionen auf Grund der Dissoziations-Hypothese den Ausdruck gebraucht: »durch den Einfluss der Solventen«. D. h., er scheint es für notwendig zu halten, diesen Einfluss bei dieser Aufgabe in Rechnung zu ziehen. Er macht aber keinen Versuch, um zu zeigen, wie er wirkt. Wenn es jedoch möglich ist, solche starke Verwandtschaften, wie die von Kalium und Chlor oder sogar Kalium und Jod, dadurch zu verändern, dass die chemische Energie in elektrische umgewandelt wird, so ist eine solche Wirkung sicherlich des eingehendsten Studiums wert.

Ich bin fest überzeugt, dass der nächste grosse Fortschritt erfolgen wird, wenn die Wirkung des Solventen eingehender untersucht sein wird. Aber so lange man noch glaubt, dass die Assoziation oder lose Vereinigung der Wassermoleküle mit den getrennten Ionen eine wichtige, aber bis jetzt noch unbekannte Rolle in der Elektrolyse spielt, werde ich im Folgenden in Ermangelung eines besseren Systems[11]) die Methode der Nomenklatur anwenden, welche bereits für die Ionen in Gebrauch ist.

[11]) H. C. Jones, Z. f. phys. Ch., XIV, 346, giebt einige interessante Bestimmungen der EMF der Verbindung Ag, $AgNO_3Aq$, $AgNO_3$, Ethyl-Alkohol, Ag, welche zu zeigen scheint, dass der Lösungsdruck P für eine bestimmte Temperatur keine Konstante, aber auch eine Funktion des Solventen sein kann.

Siehe auch J. J. Thompson, Phil. Mag., XXXVI, 320, über die Wirkung der Dielektrizität, welche durch ihre Induktion Trennung hervorruft.

Für andere Versuche zur Erklärung des Einflusses des Solventen s. Bredig, Z. f. phy. Ch., IV, 444 (1889), »Kinetische Natur des osmotischen Druckes«; desgl. Noyes, Id. V, 53 (1890), u. Kistiekowsky, Id., VI., 115 (1890), »Spezif. Anziehungen in Salzlösungen«.

II. Methoden, welche bei dieser Untersuchung in Anwendung sind.

Bei der Betrachtung der Mittel, welche zur Bestimmung der relativen Affinitäten der Metalle für Cyanid-Lösungen dienen, kam ich seit langem zu dem Schluss, dass die Bestimmung der relativen elektromotorischen Kräfte der Metalle in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen die einfachste und sicherste Methode ist. Denn genau betrachtet, zeigt sie das thatsachliche Bestreben der Metalle, sich zu lösen. Die ersten Versuche in dieser Richtung machte ich im August 1896. Damals führte ich eine grosse Anzahl vorläufiger Bestimmungen aus, deren Resultate ich in einer Vorlesung am 1. Februar 1897 der California Academy of Sciences in San Francisco mitteilte. Die in einer in der nächsten Fortsetzung dargestellten Kurven wurden vor 300 Zuhörern durch ein Stereoskop auf einen Schirm projeziert.

Die Resultate dieser Experimente haben mich ausserordentlich überrascht, als ich bemerkte, welche anscheinend geringe Ursachen grosse Veränderungen in der elektromotorischen Kraft desselben Metalles hervorzurufen imstande waren. Die grosse Feinheit der Methode war die Hauptursache, welche ihre Anwendung erschwerte, während sie zugleich getreu die Thatsachen wiedergab, wie sie in der Natur bestehen.

Zu diesen Bestimmungen sind zwei Methoden angewandt worden; die erste ist diejenige, welche ich der Kürze halber die »Deflektionsmethode« genannt habe, die andere ist die Kompensations«- oder »Null«-Methode von Poggendorf.

In jedem Falle wird eine elektrolytische Zelle mit 2 Elektroden konstruiert, von denen jede in eine besondere Lösung taucht. Die eine, welche aus dem zu untersuchenden Metall besteht, wird von einer mit einem Galvanometer elektrisch verbundenen Platin-Zange gehalten und taucht in ein Gefäss, das die Cyanid-Lösung von gegebener Stärke enthält. Die andere war in allen Fällen die »Normal-Elektrode« von Prof. Ostwald, welche aus Quecksilber besteht und mit dem Galvanometer durch einen mit Glas umgebenen Platindraht verbunden ist. Die Oberfläche des Quecksilbers ist mit einer mehrzölligen Schicht von Chlorquecksilber und einer Lösung von Chlorkalium von einem Gramm-Molekül $\frac{M}{1}$ bedeckt (in diesem Falle also eine Normal-Lösung).

Die beiden die Elektroden enthaltenden Gefässe sind, wie Fig. 30 zeigt, durch das

Rohr C und den Siphon D verbunden; letzterer ist mit einer $\frac{M}{1}$ KCl-Lösung, wie jene in der Normal-Elektrode, angefüllt. Ich habe ein kleines Rohr E hinzugefügt, das gewöhnlich mit einem Korken verschlossen ist, um die Lösung im Siphon D durch frische KCl-Lösung zu ersetzen, wodurch die Diffusion der Cyanid-Lösung durch die letztere rückwärts zur Normal-Elektrode verhindert wird. Aus demselben Grunde liegt die Normal-Elektrode etwas höher, als wie die Figur zeigt, so dass jede zufällige Einwirkung des Siphons auf die Normal-Elektrode eher vermieden wird.

Der Zweck der Ostwald'schen Normal-Elektrode ist der, dass eine nicht polarisationsfähige Elektrode in einer Lösung von bekannter Stärke und elektromotorischer Kraft vorhanden ist. Diese wird bestimmt bei — 0,560 Volt, d. h. bei einer Normal-Elektrode suchen die Quecksilber-Ionen sich auf der Oberfläche des Quecksilbers abzusetzen und die Lösung ist daher in Bezug auf das Metall mit 0,560 Volt negativ, d. h. der positive Strom strebt durch die

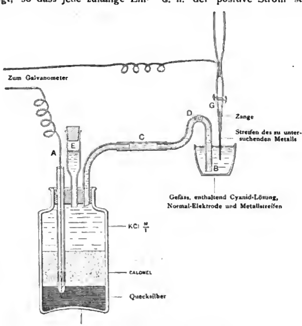


Fig. 30. Ostwald's Normalelektrode.

Lösung nach dem Quecksilber hindurchzufliessen, welches positiv elektrisch wird, während die Lösung selbst negativ elektrisch wird. Wenn wir nun die geringe elektromotorische Kraft, welche aus der Berührung der beiden Flussigkeiten entsteht, vernachlässigen, so ist die resultierende elektromotorische Kraft der vereinigten Zellen gleich der algebraischen Summe der an den beiden Elektroden wirksamen elektromotorischen Kräfte. Wenn wir daher 0,560 Volt von der EMF der Zelle subtrahieren, so erhält man die EMF des zu untersucbenden Metalls. Das algebraische Zeichen deutet die Richtung des positiven Stromes an.

Die Deflektions-Methode. Diese Methode ist besonders für die ersten überschlägigen Untersuchungen von grossen Materialmengen geeignet. Bei geeigneten Verhältnissen giebt sie nicht weniger zuverlässige Resultate als die Null-Methode; sie hat ausserdem gegenüber der letzteren den grossen Vorteil, dass die raschen Schwankungen der elektromotorischen Kraft, so wie sie entstehen, beobachtet werden können.

Diese Methode ist in Fig. 31 schematisch dargestellt. B ist die die Cyanid-Lösung und das zu untersuchende Metall M enthaltende Zelle; NE ist Ostwald's Normal-Elektrode; R ist ein Widerstand, der bei den Ver-

suchen zwischen 30000 und 200000 Ohm variiert; G ist ein Wiedemann-Spiegel-Galvanometer; K ein Schalt-Apparat und C ein Commutator.

Der Galvanometer wurde kalibriert dadurch, dass man die Zellen B und NE durch eine Latimer-Clark-Zelle ersetzte, welche nach Ostwald's Anweisungen hergestellt war, und man die Deflektion notierte, welche durch seine Spannung infolge des gegebenen Widerstandes von 30000—200000 Ohm erzeugt wurde. Die Spannung wurde für EMK = 1,438 − 0,001 × (t° − 15° C) Volt angenommen.

Die meisten Konzentrationen des Kalium-Cyanids waren $\frac{M}{1}$ (ein Gramm-Molekül 65 g pro Liter oder 6,5 %) oder vielfache Bruchteile in Zehnteln. So wurde folgende Reihe vielfach gebraucht: $\frac{M}{1}$, $\frac{M}{10}$, $\frac{M}{100}$, $\frac{M}{1000}$, $\frac{M}{10000}$, $\frac{M}{100000}$, $\frac{M}{1000000}$.

Da hier ein beträchtlicher Unterschied in der Art der angewandten Aufzeichnung vorhanden ist und daraus viel Verwirrung hervorgeht, so möge in dieser Arbeit die folgende Methode der Aufzeichnung angewandt werden: Wir werden die Bewegung der positiven Ionen durch die Lösung verfolgen, und die Art der Aufzeichnung wird ganz von jener abhängen. Wenn die Bewegung des positiven Ions in der Lösung vom Metall zur Lösung erfolgt, so möge das Metall als elektropositiv bezeichnet werden, weil es an die Lösung positive

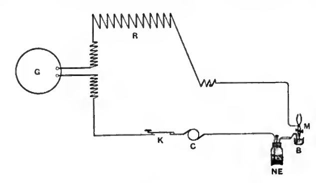


Fig. 31.

B = Zelle, die Cyanidlösung enthaltend. M = das zu untersuchende Metall. NE = Ostwald's Normal-Elektrode. R = Widerstand von 30000 bis 200000 Ohm. G = Wiedemanns Spiegelgalvanometer. K = Stromunterbrecher.

Ionen abgiebt und die Lösung positiv elektrisch macht, wobei es gleichzeitig negativ elektrisch wird. Dies erfolgt z. B. bei Zink in einer Lösung von Zinksulfat. Wenn dagegen die Lösung an das eingetauchte Metall positive Ionen abgiebt, wie z. B. bei Kupfer in einer Lösung von Kupfersulfat, so möge das Metall als elektronegativ bezeichnet werden, denn dieses macht die Lösung, in welcher das Metall eintaucht, elektronegativ, wird aber selbst gleichzeitig positiv elektrisch. Das Quecksilber in Ostwald's Normalelektrode ist ein weiteres Beispiel. Das + oder — Zeichen deutet hier die Richtung der ionischen Bewegung an und zeigt einfach, ob das gegebene positive Ion bestrebt ist, vom Metall in die Lösung oder aus der Lösung nach dem Metall zu wandern; d. h. ob der »Lösungsdruck« des Metalles grösser oder kleiner ist, als der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Ionen.[12])

Wenn nun ein elektropositives und ein elektronegatives Metall vereinigt sind, so ist die Richtung der Bewegung beider Ionen durch die Lösung dieselbe, und die elektromotorische Kraft der Kombination ist die arithmetische Summe derjenigen der Ingredienzien. Wenn zwei elektropositive oder zwei elektronegative Metalle mit einander verbunden sind, so sind die Ionen bestrebt, durch die Lösung in entgegengesetzten Richtungen zu fliessen; daher ist die elektromotorische Kraft der Kombination gleich der arithmetischen Differenz der einzelnen elektromotorischen Kräfte, wobei die Richtung

[12]) In Bezug auf die Anionen haben das + und — Zeichen die entgegengesetzte Bedeutung.

der Bewegung und infolgedessen das Zeichen diejenige der grösseren ist.

Bei Kombinationen, in denen die Ostwald'sche Normalelektrode ein Glied ist, kennt man die Grösse und die Richtung der einen elektromotorischen Kraft, und wenn wir daher jene der Kombination messen, so ist es leicht, diejenige der andern zu berechnen (wobei man die durch die Berührung mit der Lösung entstehende elektromotorische Kraft vernachlassigt).[13])

Wenn in Bezug auf die Normal-Elektrode Aluminium in einer $\frac{M}{1}$ Lösung von KCy eine EMK $= + 1{,}55$ Volt giebt, — d. h. wenn der Strom vom Aluminium nach dem Quecksilber fliesst. (dasselbe ist der Fall beim Quecksilber) — so folgt, dass die EMK des Aluminiums in $\frac{M}{1}$ KCy sein wird $+ 1{,}55 - 0{,}560 = + 0{,}99$ Volt.

Wenn ein Streifen von amalgamiertem Zink unter ähnlichen Bedingungen eine Spannung von $+ 1{,}49$ Volt giebt, so wird die EMK des amalgamierten Zinks in einer $\frac{M}{1}$ KCy Lösung sein gleich

$+ 1{,}49 - 0{,}560 = + 0{,}93$ Volt.

Bei der Ausführung dieser Bestimmungen muss man augenscheinlich von der Thatsache ausgehen, dass, wenn wenige Ionen des gegebenen Metalls in der Lösung anfangs vorhanden sind, die Zuführung einer geringen Anzahl grosse Veränderungen im Werte der EMK hervorrufen werden.

Denn aus log $\frac{P}{p}$ ist deutlich zu ersehen, dass, da P constant ist (für eine bestimmte Temperatur), der Wert gänzlich von p abhängt, und je kleiner p ist, desto grösser wird die Wirkung sein, welche durch kleine Veränderungen in p hervorgerufen wird. Daher wird es unmöglich sein, konstante Werte für die EMK zu erhalten, wenn nicht der Wert von p fast konstant ist, d. h. wenn die Lösung mit Ionen bei der gegebenen Temperatur gesättigt ist. Dies ist der Fall bei der Normal-Elektrode, wo das Quecksilber sich in einer gesättigten Lösung von Chlorquecksilber befindet. Das Quecksilber ist so mit seinen Ionen im Gleichgewicht, und es resultiert daraus eine konstante EMK.

Um bei Cyanidlösungen vollkommen konstante Ergebnisse zu erlangen, müsste man notwendigerweise die Lösung mit dem Cyanid des in Frage kommenden Metalls sättigen. Während man dadurch wohl eine sehr befriedigende elektromotorische Reihe erhalten würde, erzielt man jedoch kein Mass der Wirkung der ungesättigten Lösung, gerade wie bei der Einwirkung auf die Erze. Wir müssen daher mit Ergebnissen zufrieden sein, die nicht ganz übereinstimmend sind und die besten aus einer grossen Anzahl Bestimmungen herausnehmen.

Die angewandten Metallstreifen wurden stets mit Sandpapier abgerieben, gekühlt und mit einem Platindraht berührt, um jede Elektrizität abzuleiten, mit denen sie beim Polieren geladen sein konnten.

[13]) Dies verursacht, ausser bei grossen Unterschieden in den Konzentrationen der Lösungen, wie gezeigt worden ist, einen Fehler von nur einigen Tausendstel oder Hundertstel Volt.

(Fortsetzung folgt.)

DER NEUE EDISON-AKKUMULATOR.

Auf keinem Gebiete der Technik sind grössere Anstrengungen gemacht worden und ist mehr Arbeit und Geist aufgeboten worden, Vollkommenes zu erreichen, als auf dem der Akkumulatoren. Und wenn man den heutigen Stand des Akkumulatorenbaues näher betrachtet, so muss man gestehen, dass im Prinzip eigentlich nicht viel Neues hinzugekommen ist. Unter den vielen Erfindungen, welche in jüngster Zeit auf dem Gebiete des Akkumulatorenbaues gemacht worden, hat der Akkumulator von Edison, der nach Auffassung des Erfinders bedeutende Vorzüge vor den übrigen Typen haben soll, ganz besondere Spannung in Fachkreisen hervorgerufen, und wir geben nachstehend das Wissenswerte über ihn nach einem Vortrage von Dr. A. E. Kenelly wieder.

Bei der Konstruktion seines Akkumulators ging Edison von folgenden Gesichtspunkten aus: 1. grosse Fähigkeit zur Aufspeicherung elektrischer Energie; 2. schnelle Ladung und Entladung; 3. Widerstandsfähigkeit gegen unsachgemässe Behandlung; 4. keine Abnutzung im Betriebe; 5. Billigkeit. Edison verwendet als Anode Eisen und als

Kathode ein Superoxyd des Nickels, das wahrscheinlich von der Zusammensetzung NiO_2 ist. Der Elektrolyt ist Kalilauge mit einem Kaliumhydroxydgehalt von 10—40 %. Die mittlere Entladungsspannung beträgt unmittelbar nach erfolgter Entladung 1,5 Volt, die mittlere Spannung bei voller Entladung etwa 1,1 Volt, die normale Stromdichte gleich 0,93 Amp. pro dm^2 Oberfläche und die Kapazität 30,85 Wattstunden pro kg Zellengewicht.

Wahrend also das Gewicht eines Bleiakkumulators etwa 75,5 bis 113,4 kg pro Kilowattstunde beträgt, beläuft sich das Gewicht des Edison'schen Akkumulators nur auf 32,4 kg pro Kilowattstunde, welche einer Energiemenge entsprechen, die hinreicht, sein Eigengewicht etwa 11,26 km in vertikaler Richung zu heben. Die mittlere Energie bei der Entladung beträgt 8,82 Watt pro kg Zellengewicht bei einer normalen Entladungsdauer von $3^1/_2$ Stunden. Die Entladung der Zelle dauert daher bei einer verhältnismässig hohen Stromdichte ungefähr 1 Stunde bei einer Energie von 26,46 Watt pro kg Zellengewicht.

Die Stromdichten sind bei Ladung und Entladung gleich, woraus sich ergiebt, dass der Akkumulator bei der gewöhnlichen Stromdichte in ca. $3^1/_2$ oder bei einer höheren in einer Stunde geladen werden kann, ohne dass eine merkliche Abnutzung eintritt.

Aeusserlich sehen die positiven wie die negativen Platten einander sehr ähnlich, unterscheiden sich jedoch durch die chemische Zusammensetzung der Füllmasse. Die Platten selbst bestehen aus einer Stahlplatte von 0,61 mm Dicke, welche durch entsprechende Aussparungen ein gitterförmiges Aussehen erhält. Jede Platte enthält 3 Reihen von 8 rechteckigen Oeffnungen oder Felder, welche zur Aufnahme der Füllmasse mit einem flachen Behalter versehen sind. Die Füllmasse selbst wird in rechteckige Tafeln geformt, welche der Grösse nach den Feldern des Gitters entsprechen. Jede dieser Tafeln wird von einer flachen durchlöcherten Büchse aus vernickelten 0,075 mm starken Tiegel-Gussstahlblech fest umschlossen. Diese Büchsen passen genau in die Oeffnungen des gleichfalls vernickelten Stahlgitters und werden mit diesem zusammen durch hydraulischen Druck zusammengepresst, wodurch sowohl ein dichter Verschluss der Büchsen als auch ein fester Zusammenhang zwischen Gitter und Büchsen erzielt wird.

Die fertige Platte hat eine Gitterdicke von 0,56 mm und eine Felderdicke von 2,5 mm im Maximum.

Die positiven Massetafeln bestehen aus einer Mischung von einer durch einen besonderen chemischen Prozess gewonnenen Eisenverbindung in fein verteiltem Zustande und einer gleichen Menge von Graphitblättchen, welche in einer Form unter hydraulischem Druck zu Tafeln gepresst wird. Die Oberfläche dieser Tafeln beträgt 7,6 × 1,27 cm.

Die negativen Tafeln bestehen aus einer Mischung einer Nickelverbindung mit einer gleichen Menge Graphitblättchen, welche gleichfalls in einer Form zu Tafeln gepresst werden. Hierauf werden eine gewisse Anzahl von positiven und negativen Platten zusammengestellt und von einander nur durch eine dünne, mit Oeffnungen versehene Hartgummiplatte getrennt. Diese zusammengesetzten Platten werden alsdann in die Zelle gebracht, welche den Elektrolyten, also hier die Kalilösung, enthält. Der Strom wird, wie bei allen Akkumulatoren, am positiven Pol eingeleitet. Der chemische Prozess ist hierbei folgender: Die Eisenverbindung wird zu schwammigem metallischem Eisen reduziert; der Strom leitet den Sauerstoff durch die Elektrolyten nach der Nickelverbindung und führt das Superoxyd NiO_2 in eine, die höhere Oxydationsstufe über. Bei der Entladung fliesst der Strom vom positiven Pol durch den äusseren Stromkreis nach dem negativen Pol und dann durch die Lösung nach der negativen Superoxydplatte. Die Wanderung des Sauerstoffs erfolgt also alsdann in entgegengesetzter Richtung, wobei eine Reduktion des Superoxyds und eine Oxydation des Eisens eintritt.

Die Edison'sche Zelle kann als Sauerstoff-Uebertrager betrachtet werden, da der Sauerstoff während der Ladung vom Eisen nach dem Nickel wandert und bei der Entladung nach dem Eisen wieder zurückkehrt. Dadurch unterscheidet sich der Edison'sche Akkumulator von dem Bleiakkumulator. Hier erfolgt die Ueberführung des Sauerstoffs bei der Entladung nicht ohne weiteres vom Superoxyd zum Blei, sondern die verdünnte Schwefelsäureflüssigkeit wird, theoretisch wenigstens, in reines Wasser umgewandelt. Natürlich darf ein Akkumulator praktisch nicht so weit entladen werden, dass die gesamte Säure aufgebraucht wird, sondern es muss stets ein Ueberschuss von Säure vorhanden sein.

Bekanntlich kommen auf je 445 g wirksame Masse bei beiden Platten 196 g Schwefelsaure, d. h. 44 % des Gewichts der wirksamen Masse; in der Praxis beträgt sogar das zulässige Gewicht der Schwefelsäure etwa die Hälfte desjenigen der wirksamen Masse.

Bei den neuen Edison'schen Akkumulatoren hat die Kaliumhydroxydlösung nur die Aufgabe, die Ueberfuhrung der Sauerstoff-Ionen in den entsprechenden Richtungen zu vermitteln.

Da also hier die Kaliumhydroxydlösung eine wesentlich andere Funktion zu erfüllen hat, braucht die Menge der Lösung nur so gross zu sein, als mechanische Ansprüche in Frage kommen. Edison nimmt an, dass das Gewicht der Lösung ungefähr 20% des Plattengewichts oder ca. 14% des Zellengewichts betragen wird. Der neue Akkumulator kann genau in derselben Weise wie ein Trockenelement behandelt werden. Da es leicht vorkommen kann, dass beim Laden Lösung durch Vergasung verloren gehen kann und der Verlust an Lösung einen Verlust an wirksamer Oberfläche nach sich zieht, so muss man in die Zellen erforderlichenfalls Wasser nachfüllen. Das spezifische Gewicht des Elektrolyten wird dadurch nur unwesentlich beeinträchtigt.

Bei der Leitung, d. h. bei der Aufnahme von Sauerstoff, tritt bei dem neuen Akkumulator ein Zusammenziehen der Eisentafeln und ein Ausdehnen der Nickeltafeln ein, während bei der Entladung die Platten sich umgekehrt verhalten. Dies hat zur Folge, dass stets der elektrische Kontakt gesichert bleibt. Auch ist wohl klar, dass der Flüssigkeitsstand des Elektrolyten in keiner Weise beeinflusst wird.

Ein sehr wesentlicher Vorteil dürfte darin bestehen, dass der neue Akkumulator Temperaturveränderungen, selbst sehr niedrige Temperaturen, ohne Schaden ertragen kann.

Ferner ist der Elektrolyt von solcher Beschaffenheit, dass er keinen Teil der Zelle angreift. Erhebliche Schwierigkeiten entstanden wohl anfangs dadurch, dass die gelöteten Nähte des Stahlgefässes angegriffen wurden; doch wurden dieselben bald beseitigt, als Edison ein Lot erfand, das der Kaliumhydroxydlösung gegenüber vollkommen indifferent ist. Die mit dem neuen Akkumulator angestellten Versuche haben ergeben, dass derselbe bis auf den praktischen Nullpunkt der elektromotorischen Kraft ohne Schaden entladen werden kann. Man hat thatsächlich eine Zelle gänzlich entladen und nachher in der falschen Richtung wieder geladen, ohne dass eine Einbusse an Kapazität zu verzeichnen gewesen wäre. Dies würde also beweisen, dass der Akkumulator gegen zu grosse Beanspruchung sehr widerstandsfähig ist.

Von Edison selbst erfahren wir die interessante Thatsache, dass die Nickelsuperoxydplatte, geladen oder entladen, aus der Zelle herausgenommen und eine Woche lang an der Luft getrocknet werden kann, ohne dass dieselbe geschädigt wird. Wird die Platte wieder in die Zelle eingesetzt, so ist die Ladung praktisch unverändert geblieben.

Die positive Platte zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Sie wird gleichfalls nicht weiter beeinflusst, verliert aber bald ihre Ladung durch die Oxydation des schwammigen Eisens unter Entwickelung von Wärme, wobei die Platte längere Zeit hindurch eine merklich höhere Temperatur annimmt. Wird die Platte alsdann wieder geladen, so ist die Kapazität unverändert.

Bei der Wahl der so zahlreichen Eisenverbindungen traf Edison bedeutende Schwierigkeiten an. Edison selbst hat mehrere Hundert versucht, ist aber zu der Ueberzeugung gelangt, dass die von ihm jetzt hergestellte Verbindung wohl die einzige sein dürfte, welche zu diesem Zwecke verwendet werden kann. Die getrockneten Hydrate oder Oxyde von natürlich vorkommendem oder künstlichem Eisen werden indifferent, wenn sie der reduzierenden elektrolytischen Wirkung in einer Alkalilösung ausgesetzt werden. Fein verteiltes Eisen wiederum, das man durch Reduktion einer Eisenverbindung unter Wirkung eines Reduktionsmittels, wie Wasserstoff oder Kohlenoxyd, gewinnt, ist indifferent und kann nicht oxydiert werden, wenn es der elektrolytischen Oxydation in einer Alkalilösung ausgesetzt wird. Nickel dagegen ist wegen seiner grossen Passivität als negativer Körper sehr geeignet. Fein verteiltes, durch Reduktion aus einer Nickelverbindung gewonnenes Nickel verhält sich ebenfalls indifferent, wenn es der Wirkung des elektrolytischen Sauerstoffes in einer alkalischen Lösung ausgesetzt wird. Auch das Oxyd und Superoxyd sind indifferent; auch kann kein Oxyd durch Elektrolyse aktiv gemacht werden, während das Superoxyd nicht als Depolarisator verwendet werden kann.

Edison glaubt, dass er nach Einrichtung der erforderlichen Fabrikanlagen seinen neuen Nickelakkumulator zu demselben Preis wird liefern können, welcher denjenigen des Bleiakkumulators nicht überschreitet.

Wir haben vorstehend die Ausführungen Kenelly's ohne jeden Kommentar wiedergegeben. Inwieweit dieselben sich bewahrheiten, muss die Zukunft lehren.

DIE ELEKTROLYSE, EIN ENDOTHERMISCHER PROZESS VON DER ALLERGRÖSSTEN PRAKTISCHEN BEDEUTUNG.

Von *Max Frank*.

In der Abhandlung »Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie« haben wir gesehen, dass die »Wanderung« der Ionen, indem diese die Schwere überwinden, einen endothermischen Prozess darstellt, der zu mechanischer Arbeitsleistung verwendet werden kann. Im Folgenden werden wir sehen, dass auch die »Ausscheidung« der Ionen einen endothermischen Prozess darstellt, bei dem verhältnismässig noch viel grössere Energiemengen ins Spiel treten, als bei dem speziellen Fall der »Wanderung«, wo die Ionen die Gravitation zu überwinden haben.

Nach dem Prinzip der natürlichen Elektrisierung besitzt jeder Körper eine ihm eigentümliche negative Ladung oder ein ihm eigentümliches »eingeprägtes« Potential. Diese elektrische Ladung kommt dadurch zustande, dass durch die molekularen Bewegungen ein Druck auf den Aether des Körpers ausgeübt wird. Dieser Aetherdruck ist mit dem elektrischen Potential identisch. Dieses Prinzip auf das galvanische Element angewendet, sagt aus:

1. Das galvanische Element ist ein Perpetuum mobile zweiter Art.

Im allgemeinen löst sich die zinkartige Elektrode (Anode) auf und liefert dadurch Wärme. Diese Elektrode würde also die verbrennende, aber nicht die arbeitende Substanz spielen, falls man das Carnot-Clausius'sche Prinzip hier anwenden wollte. Die arbeitende Substanz ist in unserem Fall der inkompressible Aether, welcher von den molekularen Bewegungen direkt getrieben wird. Unterbricht man daher den galvanischen Strom des Elementes nach irgend einer beliebigen Zeit, die nach Stromschluss abgelaufen, so hat man es immer mit einem Kreisprozess zu thun gehabt, den das System während dieser Zeit durchgemacht hat, denn der galvanische Strom ist eine rein cyklische Bewegung. Dieser Kreisprozess, der die Veränderungen ausschliesst, welche die verbrennende Substanz durchmacht, kann bis ins Unendliche fortgeführt werden. Dabei wird die aufgenommene Wärmemenge Q vollständig in frei verwandelbare Energie übergeführt. Wird die durch den chemischen Prozess frei werdende Wärme nicht vollständig in frei verwandelbare Energie übergeführt, so wird sie auch zuerst garnicht aufgenommen, um den im Element vorgehenden Prozess der Verwandlung mitzumachen und dann, wenn dieser geschehen ist, zum Teil wieder aus dem Prozess ausgeschaltet zu werden, sondern sie strömt von vornherein direkt ins Freie, von dem Orte ihrer Entstehung aus, ohne sich am Prozesse beteiligt zu haben. Dies ist bekanntlich bei den gewöhnlichen thermodynamischen Maschinen, für welche das Carnot-Clausius'sche Prinzip gilt, nicht der Fall. Wird also in dem Prozess eine Wärme Q aufgenommen, so wird sie ganz in die freie, verwandelbare elektrische Energie E übergeführt: $E = Q$, während durch einen Carnot'schen Kreisprozess höchstens

$$E = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

aus Q zu gewinnen wäre, wenn T_1 und T_2 die absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen gearbeitet wird. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so könnte damit stets nur ein Teil von Q ausgenutzt werden. Die aufgenommene Energie Q kann dann in zwei Teile zerlegt werden, U_1 und U_2, wo U_1 aus dem chemischen Prozess stammt, U_2 denjenigen Teil darstellt, der direkt verloren geht, ohne sich am Prozess zu beteiligen, beziehungsweise der aus der Umgebung aufgenommen werden muss, damit die elektromotorische Kraft unseres Apparates, die von vornherein durch seine spezifische Beschaffenheit gegeben ist, ihre Wirksamkeit entfalten kann.

2. Die Wärmetönung im galvanischen Element steht in gar keiner Beziehung zur elektromotorischen Kraft des Elementes.

3. Alle Energie, welche mittels des galvanischen Elementes als elektrische gewonnen werden soll, muss vorher als Wärme der zinkartigen Elektrode (Anode) zuströmen. Zinkartige Elektrode nenne ich diejenige, welche in der Volta'schen Spannungsreihe vom andern Metall absteht in der Richtung vom Platin gegen das Zink zu.

Gäbe es in der Volta'schen Spannungsreihe einen Körper, der, nach dem Golde gegen die Kohle hinkommend, mit dem Golde eine Spannung von ca. 3—4 Volt lieferte, so wäre die praktische Seite des Perpetuum mobile zweiter Art damit erledigt, denn dann würde man irgend ein Metall elektrolytisch mit einer äusserst dünnen Goldschicht überziehen und dies so präparierte Stück in Schwefelsäure als gutleitenden Elektrolyt, als unangreifbare zinkartige Elektrode verwenden können. Jene Spannung von 3—4 Volt wurde die Gegenkraft der Polarisation, die dann nicht mehr sehr schädlich wäre, überwinden, und man erhielte einen konstanten Strom, der von der Energie der Umgebung gespeist würde, die dem Gold in Form von Wärme zuströmte.

Wenn es einen Elektrolyten gäbe, dessen Ionen eine verschwindend kleine Polarisation verursachten, so wäre das Problem auch gelöst, dann könnte man Gold und Kohle in jenen Elektrolyten direkt verwenden. Da eine »Wasserstoffelektrode« in der Grove-schen Gaskette sich wie Zn gegen Cu verhält, so müsste Platin in einer Umgebung von Wasserstoff als Anode und Kohle als Kathode einen Strom geben. Die Wasserstoffatmosphäre verschwindet allmählich dabei, könnte aber durch den an der Kohle neu auftretenden Wasserstoff gespeist werden.

Ein anderer Gesichtspunkt, die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes mit unangreifbaren Elektroden so zu erhöhen, dass sie imstande ist, die Polarisation zu überwinden, wäre der, zu versuchen, die eingeprägten Potentiale jener Elektroden zu verändern. Die Formel für das eingeprägte Potential ist $C \frac{n}{\alpha} T$. Man müsste also durch Einwirkung auf die verschiedenen in diesem Eindruck vorkommenden Faktoren den Wert des eingeprägten Potentials für die Anode zu vergrössern, für die Kathode zu verkleinern suchen. Vergrössern kann man ihn durch Vergrösserung von n, dieses z. B. durch sehr hohen Druck, und durch Vergrösserung von T, der absoluten Temperatur der Elektrode. Auf α kann man nicht einwirken, da dies eine Konstante für das gewählte Material ist. Diese Wahl wäre in erster Linie durch den Gesichtspunkt bestimmt, dass die Elektrode von Elektrolyten nicht angegriffen werde. Für die Kathode müsste α möglichst gross sein. Vielleicht gelingt es der synthetischen Chemie, einen elektrisch leitenden, chemisch von Säuren nicht angreifbaren Körper mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Dieser würde der gesuchte Körper mit dem für die Kathode nötigen kleinen eingeprägten Potential sein.

Solche Schwierigkeiten sind es, welche einer praktischen, für grosse technische Zwecke brauchbaren Konstruktion des Perpetuum mobile zweiter Art auf dem dargelegten Wege vorläufig entgegenstehen.

Aber selbst wenn es gelingen sollte, durch irgend eine Methode die Polarisation zu vernichten, derart, dass der mittels zweier unangreifbaren Elektroden und einem Elektrolyt ausgeführte Prozess, welcher ein thermoelektrischer Prozess ist, immer praktisch noch rationeller wäre, als die Verbrennung der Kohle unter dem Kessel einer gewöhnlichen thermodynamischen Maschine, so würde sich ein solches Perpetuum mobile zweiter Art doch nur für stationare Anlagen eignen, weil es grossen Umfang annehmen würde. Hingegen ist die Dampfmaschine ein sehr kompendiöser Apparat. Wenn es demnach gelänge, das Material, das sich unter ihrem Kessel verbrennen lässt, mit verschwindend kleinem Energieaufwand aus den Verbrennungsprodukten wieder zurückzugewinnen, also durch einen endothermischen Prozess, so wäre der Praxis auch damit gedient, und der ganze Prozess hätte in Summa dieselbe Eigenschaft, wie der mit dem Perpetuum mobile zweiter Art durchgeführte.

Und sobald man ein praktisch brauchbares, selbst umfangreiches und demnach stationares Perpetuum mobile zweiter Art besitzen wird, wird es selbst beliebigen Energieaufwandes bedürfen, um aus den Verbrennungsprodukten endothermisch das ursprüngliche Feuerungsmaterial wieder zurückzugewinnen, und die Sache wäre praktisch doch von hoher Bedeutung, eben weil die Energie dann nichts kostete und die Dampfmaschine ein kompendiöser Apparat ist.

Im Folgenden wird nun erstens gezeigt, dass der Elektrolyse theoretisch die Eigenschaft eines solchen endothermischen Prozesses zukommt, dass also die Durchführung eines derartigen endothermischen Kreisprozesses wissenschaftlich möglich ist. Die praktische Seite, nämlich die Rentabilität dieses Prozesses, ware noch von den ins Spiel tretenden Energiemengen bestimmt. Es müsste die von einem bestimmten Gewicht eines gegebenen Stoffes bei der Elektrolyse endothermisch aufgenommene Energie möglichst gross sein. Die Billigkeit des Stoffes käme auch in Frage.

Es ist zufolge der von Herrn Hans Goldschmidt-Essen angeführten Methode der »Aluminiothermie«, nämlich durch An-

zünden eines Gemisches aus Metalloxyden und Aluminiumpulver hohe Temperaturen zu erzeugen, wohl möglich, dass das Aluminium ein solcher geeigneter Stoff ist. Zweitens wird gegen den Schluss der Abhandlung ein neues Prinzip eines p. m. 2. A. gegeben.

Da die photochemischen Prozesse als elektrolytische aufzufassen sind, zufolge der elektromagnetischen Theorie des Lichtes, werden wir zu dem Schlusse gedrängt, dass auch die unter dem Einfluss chemisch wirksamer Lichtstrahlen erfolgenden Zersetzungen solcher zusammengesetzter Körper, die dazu der Energiezufuhr bedürfen, endothermisch erfolgen, derart, dass der grösste Teil der aufgenommenen Energie nicht durch die Strahlung zugeführt wird, sondern aus der Umgebung stammt. Denn bei der photochemischen Wirkung tritt eine galvanische Polarisation nicht ein, da bei diesem Prozess keine Elektroden vorhanden sind, die ein eingeprägtes Potential besitzen. Die letzte Ursache der Gegenkraft der galvanischen Polarisation müssen wir nämlich in diesen Elektroden suchen, indem die in der gleichen Umgebung sonst gleichen Elektroden aus demselben Stoff dadurch, dass sie in verschiedene Atmosphären kommen, auch verschiedene eingeprägte Potentiale annehmen. Die verschiedenen Atmosphären werden eben durch die an ihnen abgelagerten, galvanisch herangeführten Stoffe gebildet.

Betrachten wir nun zur Begründung des Dargelegten ein gewöhnliches galvanisches Element näher, z. B. das Daniell'sche Element, für welches die Thomson'sche Regel nahezu stimmt; d. h. der Temperaturkoeffizient des Elementes ist nahezu gleich Null. Das Element kühlt sich also weder ab, noch erwärmt es sich. In dem Element findet nun folgende Wärmestörung statt:

$$(Zn + H_2SO_4) - (Cu + H_2SO_4) = 1 \text{ Daniell}$$
$$53045 \text{ g-cal} - 27980 \text{ g-cal} = 18865 \text{ g-cal}.$$

Aus unserem Prinzip folgt nun (siehe Satz 3), dass nicht die ganze Wärme ($Zn + H_2SO_4$) in das Zink hineingegangen ist, sondern nur $(Zn + H_2SO_4) - (Cu + H_2SO_4) = 18865$ g-cal, d. i. diejenige Wärme, welche in diesem Fall der elektromotorischen Kraft des Elementes entspricht. Der übrige Teil, 27980 g-cal, muss vom Zn aus in die Umgebung entwichen sein. Da nun am Kupfer Wärme absorbiert werden muss, indem aus $CuSO_4$ neues Cu ausgeschieden wird, so kann die dazu nötige Energie nicht aus der Energie des galvanischen Stromes stammen, auch nicht aus demjenigen Teil der Wärme, welcher bei der Lösung des Zinks entwichen ist, denn man kann ja das Cu beliebig weit vom Zn wegsetzen, ohne die Grösse der elektromotorischen Kraft des Elementes zu ändern. Die Energie, welche absorbiert werden muss, wird also nicht elektrisch zugeführt, sondern geschieht freiwillig aus der Umgebung.

Es muss also auch bei der Elektrolyse ohne galvanische Stromerzeugung freiwillig eine Wärmezufuhr aus der Umgebung erfolgen.

Die genauere Betrachtung und eine kleine Rechnung lehren nun, dass die dabei aufgenommene Energie in gar keiner Beziehung steht zu derjenigen, welche zur Elektrolyse des betreffenden Elektrolyten aufgewendet werden muss.

Wie schon erwähnt, müssen wir die letzte Ursache der Gegenkraft der galvanischen Polarisation in dem eingeprägten Potential der Elektroden suchen. Dieses eingeprägte Potential wird durch die angelagerten, elektrolytisch abgeschiedenen Gase verändert. Die Polarisation hat also mit dem Akt der eigentlichen Elektrolyse nichts zu thun. Sie ist ein sekundärer, störender Vorgang und spielt bei unserer Erscheinung ungefähr dieselbe unerwünschte, energieabsorbierende Rolle, wie die Reibung bei den gewöhnlichen Maschinen. Um in das Wesen der Elektrolyse einzudringen, muss man also zunächst von ihr abstrahieren.

Elektrolysiert man z. B. Kupfersulfat, indem man eine Elektrode aus Gold zur Anode, eine aus Kupfer zur Kathode macht, so gehört zur Ueberwindung der dabei auftretenden Gegenkraft ungefähr eine elektromotorische Kraft von 3 Volt. Diese setzt sich zusammen:

1. aus der Sauerstoffpolarisation an der Anode,
2. aus der elektromot. Kraft, welche Gold und Kupfer als galvanische Kombination in $CuSO_4$ geben.

Die zur Ueberwindung des Widerstandes des Elektrolyten aufgewendete Energie wird in Joul'sche Wärme verwandelt und kann durch Verkleinerung des galvanischen Widerstandes beliebig klein gemacht werden.

Auch die zur Ueberwindung der Gegenkraft der Polarisation aufgewendete Energie wird in Wärme verwandelt und addiert sich zu dem Verlust an elektrischer Energie, welcher sich bei Ueberwindung des galvanischen Widerstandes des Elektrolyten einstellt.

Diejenige Energiemenge dagegen, welche aufgenommen werden muss, um die Bestandteile des Elektrolyten von einander zu trennen, wird endothermisch aufgenommen

und steht zu den eben dargelegten Energieverlusten in keiner Beziehung.

Dieser endothermische Kreisprozess (Verbindung der Bestandteile des Elektrolyten unter Energieabgabe, Elektrolyse der Verbindung unter Energieaufnahme beständig wiederholt) bedarf zu seiner Durchführung deswegen keines besonderen Energieaufwandes in irgend einem Stadium, weil man es bei der Elektrolyse mit einer geordneten Molekularbewegung zu thun hat. Den Zustand, welchen Maxwell mit Hilfe des von ihm ersonnenen Dämonen in einem Gase herzustellen für möglich hielt (und welcher der Allgemeingiltigkeit des sogenannten 2. Hauptsatzes der Thermodynamik widerspricht), stellen wir hier mit Hilfe zweier Elektroden her.

Nehmen wir an, wir senden einen Strom von 1 Am. durch den Elektrolyten, so wird zur Ueberwindung der Gegenkraft der Polarisation in unserem Beispiel eine Energie von 3 Volt $\times$ 1 Am. $= 3 \cdot 0{,}24$ g-cal per Sek. aufgewendet. Gleichzeitig werden per Sek. durch unseren Strom von 1 Am. 0,652 mg Cu ausgeschieden. Da 1 mg Cu bei der Lösung in H_2SO_4 $\frac{27{,}98}{32}$ g-cal geben (32 $\times$ 2 als runde Zahl für das Atomgewicht des Cu angenommen), so geben 0,652 mg Cu 0,56 g-cal. Da wir zur Ueberwindung der Gegenkraft bei der Elektrolyse 0,72 g-cal aufwenden mussten, durch Lösung der dabei ausgeschiedenen Kupfermenge in H_2SO_4 aber 0,56 g-cal erhalten, so hätten wir also $\frac{0{,}56}{0{,}72} = 0{,}8$ mal soviel Energie am Schluss des Kreisprozesses, als diejenige beträgt, welche wir zur Durchführung des Kreisprozesses brauchen. Dabei ist es vielleicht zu hoch gegriffen, wenn wir eine Gegenkraft von 3 Volt annahmen. Bei Annahme einer Gegenkraft von 2 Volt erhält man ca. 1,2 mal soviel Energie durch Auflösung, als zur Elektrolyse aufzuwenden ist.

Dieser Ueberschuss an Energie in letzterem Fall muss aus der Umgebung aufgenommen worden sein. Aber nach obigen Ueberlegungen muss alle Energie, welche zur Trennung der Bestandteile des Elektrolyten gehört, aus der Umgebung entnommen werden, sie stammt nicht notwendig aus derjenigen, die der elektrolytischen Zelle in Form galvanischer zugeführt wurde.

Diese bei der Lösung des Cu in H_2SO_4 freiwerdende Energie können wir zum Treiben einer thermodynamischen Maschine benutzen, das $CuSO_4$ wieder elektrolysieren, das erhaltene Cu wieder auflösen etc.

Was wir hier mit Cu und H_2SO_4 durchgeführt haben, kann man mit irgend einem Körper, der beim Lösen oder Verbrennen einen exothermischen Prozess liefert, und welcher hierauf elektrolysiert werden kann, erreichen, z. B. Zn in H_2SO_4. 1 Amp. per Sek. liefert 0,336 mg Zn; 1 mg Zn in H_2SO_4 giebt $\frac{53{,}045}{32{,}5}$ g-cal, also geben 0,336 mg Zn 0,336-mal soviel; d. i. 0,54 g-cal. Ist die Polarisationsarbeit bei der Elektrolyse 2 Volt $\times$ 1 Amp, so wird 1,1 mal soviel Energie aus der Umgebung aufgenommen und bei der Lösung wieder frei, als zur Elektrolyse gehört. Zu bemerken ist wieder, dass die Polarisationsarbeit nicht etwa eine Arbeit darstellt, mittels welcher der Elektrolyt in seine Bestandteile gespalten wird; sondern die zur Ueberwindung der Polarisation aufgewendete Energie wird in Wärme verwandelt, geht also verloren. Die Polarisation ist für den ins Auge gefassten Prozess nebensächlich und schädlich. Die zur Spaltung gehörige Energie flösse vollständig aus der Umgebung, selbst wenn keine Polarisation da wäre, wodurch freilich der Strom gezwungen wird, auch einen Teil der endothermisch zufliessenden Energie zu liefern.

Die Wirbelatomtheorie durchschaut das Spiel des ganzen Vorganges, begreift, warum er endothermisch ist und zur Konstruktion eines Perpetuum mobile zweiter Art dienen kann. Die Elektroden wirken eben ordnend auf die planlos bewegten Ionen.

Zufolge der erwähnten Versuche von Herrn Hans Goldschmidt-Essen, wäre es nun von höchstem Interesse, mittels der thermochemischen Daten des Aluminiums für diesen Körper die gleiche Rechnung durchzuführen, wie oben mit Cu und Zn.

Beim Verbrennen des Aluminiums erhält man einen festen Körper. Das Verbrennungsprodukt entweicht also nicht, kann aufbewahrt und an einen Ort transportiert werden, wo es bequem elektrolytisch in Aluminium wieder zurückverwandelt wird. Es würde sich daher empfehlen, mit Aluminium in einer Sauerstoffatmosphäre unsere thermodynamischen Maschinen zu heizen; oder vielleicht noch besser das Al in H_2SO_4 aufzulösen, da die dabei freiwerdende Wärme grösser ist. Den entweichenden Wasserstoff, dessen Temperatur durch seine Wärme über die der Umgebung emporgehoben wurde, könnte man zum Treiben einer Maschine mit Cylinder und Kolben verwenden und

hierauf, indem man ihn verbrennte, zu weiterer Temperatursteigerung der Mischung $Al_1 H_2 SO_4$ verwenden.

Verwenden wir Elektroden aus gleichem Material, mittels welcher wir ein Salz dieses Metalles elektrolysieren, so wird sich die Anode auflösen, und an der Kathode wird das Metall wieder niedergeschlagen. Ersterer Vorgang ist mit Wärmeproduktion verbunden. Die Wärmeproduktion verläuft zufolge der thermochemischen Gleichung, welche für die Auflösung des Metalles in der Säure gilt, die dem Elektrolyten entspricht; z. B. dem $ZnSO_4$ als Elektrolyt entspricht H_2SO_4. An der Kathode findet das Umgekehrte statt. Dort wird dieselbe Wärmemenge absorbiert. Diese Elektrode muss sich daher abkühlen. Mit dieser Thatsache ist offenbar das Prinzip zu einer neuen Art von »Eismaschinen« gegeben. Die am Anfang gleich temperierten Elektroden nehmen also verschiedene Temperaturen an. Da die Anode wärmer, die Kathode kälter wird, so steigt das eingeprägte Potential der ersteren, das der letzteren sinkt. Es muss sich demnach ein dem durch das System geschickten Strom entgegengesetzter entwickeln. Damit ist also eine neue Ursache des Gegenstromes aufgedeckt, der eintritt bei der Elektrolyse mittels Elektroden, die aus dem gleichen Metall bestehen, wie das Kation des Elektrolyts. Man glaubte bekanntlich den Rest des hier auftretenden »Polarisationsstromes« ganz auf die eingetretene Konzentrationsänderung des Elektrolyten in der Nähe des Elektroden schieben zu dürfen.

So wenig nun bei der Elektrolyse eines Salzes, z. B. $ZnSO_4$, die Energie des angewandten galvanischen Stromes im Zn aufgespeichert wird, so wenig wird die Energie der Sonnenstrahlen in den Pflanzen dadurch aufgespeichert, dass durch jene die in den Pflanzen assimilierte Kohlensäure durch einen der Elektrolyse ähnlichen Prozess zerlegt wird. Vielmehr müssen wir annehmen, dass auch jener Prozess ein endothermischer ist, wobei die Energie, welche zum Zerlegen der genannten Verbindung aufgewendet wird, verschwindend klein gegen diejenige ist, welche man durch Verbrennung der Kohle wieder gewinnen kann. Der Satz, dass der in den Pflanzen aufgespeicherte Arbeitsvorrat ganz von der Sonnenwärme stamme und dass die Energie, welche wir durch Verbrennung der Steinkohle erhalten, einstens Sonnenstrahlenenergie gewesen wäre, ist daher nicht richtig. Die Elektrolyse ist daher ein selbst im Haushalte der Natur angewendeter endothermischer Prozess von der grössten Bedeutung, als unrichtig muss man folglich auch den Satz von Clausius[1]) ansehen: »Der Vorrat von potentieller Energie, welcher in den Kohlenlagern vorhanden ist, verdankt seine Entstehung derjenigen Energie, welche die Sonne der Erde in der Ferne von strahlender Wärme, die zur Ernährung der Pflanzen nötig ist, in langen, dem Bestehen des Menschengeschlechtes vorausgegangenen Zeitperioden zugesandt hat. Wenn dieser Vorrat verbraucht sein wird, so wird kein Mittel einer noch so vorgerückten Wissenschaft im Stande sein, eine weitere Energiequelle zu eröffnen, sondern die Menschen werden dann darauf angewiesen sein, sich mit der Energie zu behelfen, welche die Sonne ihnen im Verlaufe der ferneren Zeit noch fortwährend durch ihre Strahlen liefert.«

Um die Gegenkraft der Polarisation unschädlich zu machen, müssen wir sogenannte unpolarisierbare Elektroden anwenden. Es fragt sich, wie man dann dennoch die endothermisch erfolgende entgegengesetzte Wanderung der beiden Ionensorten noch nutzbar machen kann. Zu diesem Zweck machen wir Gebrauch von jener Einsicht, mit welcher wir in der Abhandlung: Theorie der Elektrolyse und der Kathodenstrahlen vom Standpunkt der Wirbelatomtheorie die Elektrolyse verliessen. Die gemeinte Einsicht ist enthalten in den Schlusssätzen, welche folgendermassen gelautet haben: »Denkt man sich 2 parallele und vertikal übereinanderstehende Zinkplatten als Elektroden in $ZnSO_4$ als Elektrolyt verwendet, die obere als Kathode, so nimmt diese allmählich an Gewicht zu. Ist sie an einem Wagbalken aufgehängt und war sie vor Beginn der Elektrolyse ausbalanciert, so sinkt sie hinunter. Wechselt man die Stromrichtung, so steigt sie. Die gegen die Kathode hinwandernden Zn-Ionen müssen die Schwere überwinden, also einen Teil ihrer molekularen Energie dazu verwenden. Die Lösung muss daher, wenn sie ihre Temperatur behalten soll, aus der Umgebung auch Energie absorbieren. Der elektrochemische Elektrizitätszähler Edisons beruht auf diesem Prinzip; er ist also ein Perpetuum mobile zweiter Art. Je grösser das Aequivalentgewicht des betreffenden Kations ist, desto mehr Arbeit kann mit Hilfe desselben geleistet werden bei Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt; mit Platin-

[1]) R. Clausius: Ueber die Energievorräte der Natur und ihre Verwertung zum Nutzen der Menschheit. Bonn 1885. S. 22.

elektroden in einem Platinsalz also mehr, als mit Zn in Zn SO_4, bei Durchgang desselben Stromes durch beide. Da solche Elektroden unpolarisierbar sind, so wird alle elektrische Energie des durch den Elektrolyten gehenden galvanischen Stromes in Joule'sche Wärme verwandelt. Diese aber kann durch Verkleinerung des Widerstandes der elektrolytischen Zelle beliebig klein gemacht werden, die zur Arbeitsleistung aus der Umgebung zuströmende Energie aber durch Vergrösserung der Stromstärke beliebig gross.«

Bekanntlich hat Edison einem seiner elektrochemischen Elektrizitätszähler[1]) eine Anordnung gegeben, die einem Eisenbahnrad gleicht, das zwischen 2 auf den Endpunkten eines seiner Durchmesser liegenden Bremsbacken sich befindet. Den Bremsbacken entsprechen die 2 Elektroden, und auf der dem Rad analogen Trommel schlägt sich das Metall nieder, unterliegt dem Einfluss der Schwere, wodurch die Trommel sich zu drehen beginnt. Nach einer halben Umdrehung wird das niedergeschlagene Metall in die Nähe der anderen Elektrode kommen. Es löst sich dann wieder und wandert gegen diese Elektrode. Auf diese Weise gerät die Trommel zwischen den 2 Elektroden in kontinuierliche Rotation, ähnlich wie ein Pacinotti-Gramme'scher Ring zwischen den Polen eines Magneten. Je grösser nun das Atomgewicht eines chemischen Elementes ist, bei derselben Anzahl der Valenzen, desto mehr Arbeit kann bei Durchgang einer gegebenen Elektrizitätsmenge durch den Elektrolyt geleistet werden, wobei Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird. Statt das Atomgewicht zu vergrössern, könnten wir die Wirkung auch erhöhen durch Vergrösserung der Intensität der Schwere. Aber sowohl die Abänderung des Atomgewichtes, als die der Intensität der Schwere hat Grenzen, noch dazu verhältnismässig enge, über die wir zur Zeit noch nicht hinauszugehen vermögen.

Dagegen können wir einesteils die Intensität des Magnetismus sehr erhöhen, und andererseits besitzen wir im Eisen einen Körper, der durch Magnetismus sehr stark affiziert wird. Man wird also Eisen aus einem Eisensalz elektrolytisch niederschlagen, auf diejenige Elektrode, auf welche es niedergeschlagen wurde, wird dann in einem magnetischen Felde eine Kraft ausgeübt, und diese kann zu Arbeitsleistung benutzt werden. Hierauf wird das Eisen von der unmagnetischen Elektrode wieder elektrolytisch entfernt etc. Damit ist das Prinzip eines Perpetuum mobile zweiter Art gegeben, welches einer gewissen Entwicklung fähig ist.

[1]) Diesbezügliche Litteratur zu finden z. B. bei Etienne de Fodor, die elektrischen Verbrauchsmesser. A. Hartleben's Verlag, Wien.

REFERATE.

Ein neuer Quecksilberunterbrecher. E. W. Caldwell. (l'Electricien 1900, S. 253.)

Caldwell hat einen neuen Quecksilberunterbrecher konstruiert, der älteren derartigen Konstruktionen gegenüber viele Vorteile aufzuweisen hat. Wir beschreiben drei Formen desselben.

Die erste sehr einfache, die jedoch für Laboratoriumszwecke sehr geeignet ist, besteht aus einem Kautschukröhrchen, das an beiden Enden mittels Stöpsel aus Stahl verschlossen ist. Fig. 32. Das Röhrchen ist mit Quecksilber gefüllt, in welches die spitz auslaufenden Stöpsel eintauchen, und kann in den primären Strom einer Induktionsspule eingefügt werden. Drückt man nun mit den Fingern das Kautschukröhrchen zusammen, so wird das Quecksilber zerteilt und der Strom unterbrochen, was sehr schnell und ohne sichtbare Funkenerzeugung vor sich geht. Ein Nachteil ist die schnelle Abnutzung des Kautschuks, dessen Schwefelbestandteile sich mit dem Quecksilber verbinden.

Ein anderer Apparat ist folgender. Fig. 33. Ein kleines Gefäss ist in ein grösseres gestellt; beide sind mit Quecksilber gefüllt. Das kleinere trägt am Boden ein isolierendes Ventil, ebenso ist die Gefässwand nichtleitend. Ist das Ventil geschlossen, so steht das Quecksilber der beiden Gefässe in keiner Verbindung mehr, der Strom ist unterbrochen, das Ventil wird bewegt durch einen Elektromagneten, der an der primären Spule sich befindet.

Die schnellsten Unterbrechungen erhält man mit folgendem Apparat. Fig. 34. Zwei Eisenstäbe, die mit der Spule verbunden sind, tauchen jede in ein besonderes Gefäss. Das eine, das äussere, besteht aus Glas, das andere, ein am unteren Ende mit einer Oeffnung versehenes Röhrchen,



Fig. 32.

besteht aus nicht leitendem Stoff und taucht in das erstere ein. Beide Gefässe enthalten Queck-

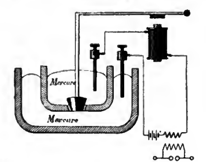


Fig. 33.

silber. In sehr geringer Entfernung vor der Oeffnung des Röhrchens dreht sich eine durchlocherte Scheibe. Je nachdem ein Loch vor die Oeffnung tritt oder nicht, ist der Strom offen

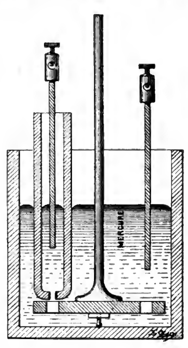


Fig. 34.

oder geschlossen. Je schneller sich die Scheibe dreht, je schneller folgen Oeffnung und Schliessung des Stromes aufeinander.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Röntgenröhre mit aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzter Antikathode. — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy in Berlin. — D. R. P. 114455.

Die Antikathode ist mit schwer schmelzbarem, nichtmetallischem Material, wie Porzellan, Speckstein u. dgl., be- oder hinterlegt oder in dieses Material ganz oder teilweise eingebettet, um die Erhitzung der Antikathode zu mildern.

Sammlerelektrode. — Samuel Yoke Heebner in Philadelphia. — D. R. P. 114485.

Die Elektrode besitzt einen Masseträger mit mehreren, an einem metallenen Querstück *g* befestigten fingerartigen Metallstreifen *a*. Letztere stellen längliche Metallrahmen dar, die mit senkrechten Zwischenstegen *b* versehen sind. In die Rahmenöffnungen wird die

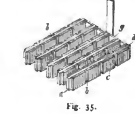


Fig. 35.

wirksame Masse *c* derartig eingebracht, dass sie die Längsseiten *d* des Rahmens mehr oder weniger überdeckt.

Galvanisches Element. — Hermann Jacques Dercum in Philedelphia. — D. R. P. 114483.

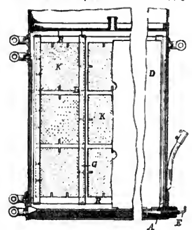


Fig. 36.

Das Element besitzt mehrere Zink- und Kohlenelektroden. Die Zinkelektroden *D* stehen auf der von den Wänden und dem Boden des Batteriebehälters durch eine Asphaltschicht isolierten und emalgamierten Metallplatte *A*, die mit dem Ableitungsdraht *E* versehen ist. Die kistenartigen Kohlenelektroden *B* sind



Fig. 37.

mit der depolarisierenden Masse angefüllt. Die Breitseiten *P* jeder Kohlenelektrode sind aus einzelnen Kohlenplatten *K* zusammengesetzt, die durch Umgiessen mit einem Bleirahmen *R* mit einander fest verbunden sind. Bleirahmen *L* verbinden je zwei Rahmenplatten *P* zu einem viereckigen Kasten und dienen gleichzeitig zur Stromableitung. Die Bleirahmen *L* sind mit den metallenen Wänden des Batteriebehälters verlötet, so dass die Kohlenelektroden durch die Behälterwände parallel geschaltet sind. Gummistreifen *G* isolieren die Elektroden von einander.

Sammlerelektrode. — Richard Käs in Wien. — D. R. P. 114484.



Fig. 38.

Die Elektrode ist aus einzelnen, mit wirksamer Masse gefüllten, kleinen Bleikasten, deren Boden *b* wie Längswände *g* mit schrägen oder konischen Durchbrechungen *t, c* versehen sind, zusammengesetzt. Auf dem Boden sind ausserdem Stifte angebracht, die in die wirksame Messe hineinragen und die Stromableitung verbessern. Der Boden ist ferner mit niedrigen Füssen *l* versehen, mit denen der eine Kasten so auf dem andern steht, dass schmale Zwischenräume zwischen zwei Kasten vorhanden sind. Die Längswände sind in der Mitte eingebogen. In diese Einbiegungen *h* wird nach Fertigstellung der Elektrode Blei eingegossen, wodurch der Zusammenhang der zu einer Elektrode über einander gesetzten und mit einander an den Querwänden *f* verlöteten Kasten vergrössert, und die Stromleitung verbessert wird.

Galvanisches Element. — Columbus, Elektrizitäts-Gesellschaft mit beschränkter Haftung in Ludwigshafen a. Rh. — D. R. P. 114486.

Das Element besitzt einen Depolarisator, der aus einem Gemisch von Quecksilberchlorür, Graphitpulver und Kreidepulver oder einem ähnlichen neutralisierenden Stoff besteht, durch den der etwa auftretende Chlorwasserstoff gebunden werden kann. Der Depolarisator umgiebt die aus Kohle, Platin u. dergl. bestehende negative Elektrode. Die positive oder Lösungselektrode besteht aus Zink, der Elektrolyt aus Chlorzinklösung.

Galvanische Batterie mit innerer Heizung. — William Stepney Rewson in Westminster. — D. R. P. 114487.

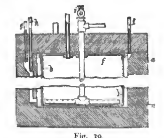


Fig. 39.

Die galvanische Batterie hat ein aus einem strengflüssigen, Elektrizität und Wärme schlecht leitenden Stoff, z. B. Magnesiastein, hergestelltes Batteriegefäss *a*, das mit geschmolzenem Metall, z. B. Blei, gefüllt ist. In letzteres taucht die poröse Magnesiazelle *b*, welche das oxydierende Salz enthält. Durch das Rohr *j*, das gleichzeitig als Ableitungselektrode benutzt wird, wird dem Salz Luft oder Sauerstoff zugeführt, um es zu

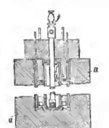


Fig. 40.

regenerieren. In das Blei tauchen eiserne Elektrodenplatten *m*. Die Batterie wird von innen dadurch geheizt, dass dem geschmolzenen Blei ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen oder kohlenwasserstoffhaltigen Gasen mit Sauerstoff bezw. sauerstoffhaltigen Gasen durch die Rohre *g* und *h* zugeführt wird, die in der Batterie verbrennen. Die Verbrennungsgase werden durch das Rohr *i* abgeführt.

Gefäss zum Sterilisieren von Fleisch, Fischen, Früchten u. dgl. mittelst Elektrizität. — Isaiah Lewis Roberts in Brooklyn und Frederick Smith Duncan in Englewood, New-Jersey, V. St. A. — D. R. P. 114497.

Das Gefäss, welches aus leitendem Material besteht, enthält im Innern eine vom Gefäss selbst isolierte Elektrode. Zur Aufnahme der isolierten Elektrode ist deren Gefässdeckel mit einer Vertiefung versehen, welche nach beendigter Sterilisation dauernd verschlossen wird. Dies geschieht zweckmässig mittelst aufgelöteten Metallplättchens.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Elbs, Dr. Karl. Professor an der Universität Giessen. **Die Akkumulatoren.** Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistungen und Behandlung. 3. vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 3 Figuren im Text. Leipzig. Johann Ambrosius Barth. 1901. Preis 1 Mk.

Ein Werk aus der Feder des auf dem Akkumulatoren-Gebiete so rühmlich bekannten Verfassers bedarf wohl kaum noch einer weiteren Empfehlung; um so weniger, wenn es, wie das vorliegende, bereits seine 3. Auflage erlebt hat. Wir empfehlen deshalb das allgemein verständlich geschriebene Werk der Beachtung der weitesten Kreise.

Weinstein, Prof. Dr. B. Thermodynamik und Kinetik der Körper. 1. Band. Allgemeine Thermodynamik und Kinetik und Theorie der idealen und wirklichen Gase und Dämpfe, mit eingedruckten Abbildungen. Braunschweig. Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. 1901. Preis 12 Mark.

Seit die älteren Klassiker der Wärmelehre, in erster Linie Clausius, ihre unsterblichen Arbeiten veröffentlicht haben, ist, wenn wir von den Werken Rühlmanns und Zeuners absehen, eigentlich in jüngster Zeit kein Werk mehr veröffentlicht worden, das die neuen Anschauungen über die Thermodynamik in ausführlichster Weise brächte, und da speziell auf diesem Gebiete in letzter Zeit sehr viel gearbeitet wurde, und da ferner die Thermodynamik in die weitesten Gebiete grundlegend eingreift, so ist es mit Freuden zu begrüssen, wenn der Verfasser in dem vorliegenden Werke eine ausführliche Darstellung dieses Gebietes giebt. Der zunächst erschienene 1. Band behandelt die allgemeinen Lehren der Thermodynamik und der Zustandsgleichung der Körper. Hieran schliesst sich eine mathematische und physikalische Darstellung der Lehre von den idealen und den wirklichen Gasen. Das Werk baut sich, wie es der Stoff bedingt, auf ausführlicher und mathematischer Grundlage auf und wird für jeden, der sich mit den neueren Lehren der Thermodynamik bekannt machen will, ein zuverlässiger Führer sein.

Wedding, Prof. Dr. Hermann. Königl. Geh. Bergrat. **Grundriss der Eisenhüttenkunde.** Mit 205 in den Text gedruckten Abbildungen und 2 Steindrucktafeln. 4. umgearbeitete Auflage. Berlin. Verlag von Wilhelm Ernst & Sohn (vorm. Ernst & Korn). 1901. Preis 10 Mk.

Die Eisenhüttenkunde ist einer der wichtigsten Zweige der gesamten chemischen und metallurgischen Technik, und das vorliegende Werk erfreute sich schon bei seinem ersten Erscheinen bei allen Studierenden und Technikern dieses Gebietes einer freundlichen Aufnahme. Wenn es nunmehr bereits in 4. Auflage vorliegt, so ist das sicherlich ein Beweis für die Gediegenheit desselben, und in der That giebt der Inhalt eine erschöpfende Darstellung des ganzen Gebietes des Eisenhüttenwesens. Es ist zunächst nach allgemeinen Bemerkungen über das Gebiet der Eisenhüttenkunde die metallurgische Chemie und Physik des Eisens abgehandelt. Hieran schliesst sich ein Kapitel über die Eisenerze, ferner über die Brennstoffe, sodann über die atmosphärische Luft und die Verbrennung mittels derselben. Hieran anschliessend sind in ausführlicher, und durch zahlreiche Illustrationen unterstützte Darstellung die Roheisenerzeugung, sowie die Darstellung von schmiedebarem Eisen abgehandelt. Den Schluss des Werkes bildet eine sehr interessante Geschichte des Eisens. Wir sind der festen Ueberzeugung, dass jedermann von dem Inhalt des Buches, sowie der ausführlichen Darstellung des Gebietes in demselben aufs höchste befriedigt sein wird.

GESCHÄFTLICHES.

Die Westinghouse-Gesellschaft, welche die Anlagen am Niagara und am St. Lawrence errichtet hat, hat soeben die erste von acht Dampfmaschinen und Dynamos für die »New-York Gas, Light, Heat & Power Company« fertiggestellt, deren nominelle Kraft je 6000 PS ist, die aber imstande sind, 10 000 PS zu leisten.

Die fertige Dampfmaschine hat drei Cylinder und wiegt im ganzen ungefähr 700 Tonnen. Ihre Höhe über dem Boden beträgt 10 Meter, ihre Länge 12 Meter und ihre Breite 7 Meter. Sie hat einen Hub von 152 Centimeter und eine Geschwindigkeit von 75 Umdrehungen in der Minute bei überhitztem Dampf von 12 Atm. Druck.

Die Hauptwelle wiegt allein über 60 Tonnen und hat einen Durchmesser von 74 Centimeter.

Die Dynamo ist direkt auf eine End-Verlängerung der Maschinenwelle neben dem Schwungrad errichtet. Das Schwungrad ist aus Stahl und in fünf Teilen gegossen, sein Durchmesser beträgt 7 Meter.

Ausser den acht Maschinen dieser Grösse von 6000 PS hat die Westinghouse-Gesellschaft noch einige zwanzig weitere Maschinen von je 5000 PS für diverse Bestellungen im Bau.

Ferner hat die Chambly Manufacturing Company der Westinghouse-Gesellschaft einen Auftrag auf Transformatoren von so ungewöhnlicher Einzel- und Gesamtleistung erteilt, dass derselbe das Interesse weiterer Kreise wachrufen dürfte. Der Auftrag umfasst die Lieferung von 20 Stück Transformatoren der Westinghouse Type mit künstlicher Luftkühlung à 2750 KW. Jeder Umformer hat ca. 10 Tons Gewicht und 3 Meter Höhe. Zehn derselben dienen für die Umsetzung von 2200 Volt auf 25000 Volt bei einer Polwechselzahl von 8000 pro Minute oder 133 pro Sekunde.

Eine eigenartige Schaltung gestattet, dass Zweiphasenstrom zugeführt und Drehstrom entnommen wird. Die übrigen sind dazu bestimmt, die Spannung herunter zu transformieren und zwar derart, dass Drehstrom von 22000 Volt angeführt und Zweiphasenstrom von 2400 oder 4800 Volt, je nach Bedarf, geliefert wird.

Die zur Zirkulation der Kühlluft dienenden Ventilatoren, sowohl für die Hoch- als auch Niederspannungstransformatoren, werden durch den Westinghouse-Induktions-Motor »Type C« betrieben.

Die Westinghouse-Konstruktionseigentümlichkeiten kommen auch hier zur Verwendung: Es ist sowohl die primäre als auch die sekundäre Wicklung in verschiedene flache Spulen geteilt, die mit vielen Lagen, aber wenig Windungen pro Lage gewickelt sind, und es ist jede Spule besonders isoliert. — Vorteile dieser Konstruktion sind: Die Gesamt-EMK wird auf verschiedene Spulen verteilt, die Beanspruchung der Einzelspulen reduziert.

Dadurch, dass die einzelnen Spulen sehr leicht in Serie oder parallel zu schalten sind, ist eine sehr grosse Spannungsvariation gestattet. Für den Fall, dass eine Spule beschädigt wird, lässt sie sich leicht am Ort auswechseln, ohne dass der Transformator in die Fabrik geschickt zu werden braucht. Die Eisen- und Kupfer-Abmessungen wurden mit Sorgfalt berechnet, derart, dass ein Wirkungsgrad von 98 % gewährleistet wurde.

Die Westinghouse-Gesellschaft verwendet für den Bau dieser Transformatoren ein Eisen, das sich infolge einer besonderen Zurichtung in Bezug auf Hysterisisverlust auch nach Jahren noch nicht ändert. Die Art und Weise der Schaltung, dem Transformator Zwei- oder Dreiphasenstrom entnehmen zu können, ist dem Herrn C. F. Scott, Chef-Elektriker der Westinghouse-Gesellschaft patentiert.

Luftdicht abgeschlossene Schalter und Sicherungen. Die Nachricht No. 16 der Siemens & Halske Aktiengesellschaft bringt neue Typen luftdicht abgeschlossener Schalter und Sicherungen für Spannungen bis 3000 Volt und Stromstärken bis 200 Ampère. Die Kontakte der Schalter arbeiten bei höheren Spannungen unter Oel, sodass Funken, welche beim Ausschalten an denselben betriebsmässig auftreten, durch das zusammenfliessende Oel sofort im Entstehen unterdrückt werden. Ausserdem sind sämtliche Schalter und ebenso die Sicherungen in luftdicht abgeschlossene, widerstandsfähige Gehäuse eingebaut.

Bei dieser Anordnung ist einmal die Zündung explosibler Gase oder Stoffe durch den Betrieb der Schalter und Sicherungen ausgeschlossen; ausserdem sind aber die Apparate auch selbst in besonderem Masse gegen äussere Schädlichkeiten, wie z. B. Feuchtigkeit, Säuredämpfe und dergl. geschützt. Ihre Verwendung wird sich daher besonders in Spinnereien, Webereien, Holzbearbeitungswerkstätten und Gruben mit schlagenden Wettern empfehlen, ausserdem erweisen sie sich für Anlagen in Brauereien, chemischen Fabriken und ähnlichen Betrieben wertvoll.

Die **„Vereinigten Akkumulatoren- u. Elektrizitätswerke Dr. Pflüger & Co.“**, Berlin NW., haben uns den Katalog über ihre transportablen Akkumulatoren zugesandt, welchen wir der Beachtung der Fachkreise bestens empfehlen. Derselbe enthält die Beschreibung von Typen für die verschiedensten Zwecke, sowie genaue Vorschriften über Behandlung u. s. w., ferner Mitteilungen über Ersatzteile u. dergl.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 12q. L. 14872. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zus. z. Pat. 116467. — Dr. Walter Löb, Bonn, Kurfürstenstr. 60.

Kl. 21b. T. 7141. Regenerierbares Zink-Kohle-Element. — Alexis Turnskoff und Graf Anatole von Nesselrode, Maratow, Russland.

Kl. 21b. K. 19774. Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. — Charles Albert Keller, Paris.

Kl. 21b. L. 14446. Verfahren zur Herstellung von Kohlenelektroden für galvanische Primär- und Sekundär-Elemente. — Johann Lingenöl, Göppingen, Schwaben.

Kl. 21h. G. 14598. Positive Polelektrode für elektrische Sammler. — Richard Goldstein, Berlin, Chausseestr. 1.

Kl. 21h. M. 16557. Neuerungen an Thermobatterien. — Josef Matthias, Gymnasiumstr. 55, Adalbert Bauer, Urbanstr. 88, und Frits Schöningar, Marktplatz 17, Stuttgart.

Kl. 21h. H. 21400. Kohlenelektrode. — Hartel & Co., G. m. b. H., Berlin, Wallstr. 26/27.

Kl. 21h. L. 13360. Elektrischer Schmelzofen mit reihenweise angeordneten Voltabögen zum Schmelzen von Glas und ähnlichen Stoffen. — Johann Lühne, Aachen, Maxstr. 12.

Kl. 21b. M. 17476. Sammlerelektrode. — Dr. Jakob Myers, Hoorn, Holland.

Kl. 21f. B. 25432. Glühlampe mit Oxydglühkörper. André Blondel, Paris, 41 Avenue de la Bourdonnais.

Kl. 21f. A. 6717. Neuerungen an Nernst'schen Glühkörpern. — Riccardo Arno, Mailand.

Kl. 21b. D. 9422. Termophor mit elektrischer Heizung. Zus. z. Patent 104066. — Deutsche Termophor-Akt.-Ges., Berlin, Kommandantenstr. 14.

Kl. 12i. 120 688. Apparat zur Erzeugung elektrischer Entladungen. Zus. z. Patent 96 400. — Dr. M. Otto, Neuilly, Seine.

Kl. 12l. 120 687. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von in Alkalihydroxyd leicht überführbaren Alkaliverbindungen bezw. von Alkalisilikat neben Chlor- oder Chlorschwefelverbindungen etc. — I. Wunder, Nürnberg, Wöhrderhauptstr. 31.

Kl. 21a. 120 696. Aus Kohle und Metall gemischter Leitungskorper für Mikrophone und Relais. — Germain, Fontenoy aux Roses, Frankreich.

Kl. 21f. B. 24 601. Stromleitende Verbindung zwischen Leitern erster und zweiter Klasse. — Wilhelm Boehm, Berlin, Rathenowerstr. 74.

Kl. 21f. B. 28 526. Verfahren zur Umwandlung drahtförmiger Leuchtkörper aus Kohle in solche in Osmium bezw. Rathenium. — Dr. Fritz Blau, Wollzeile 12, und Elektrische Glühlampenfabrik »Watt« (Sekerl & Co.), Währingerstr. 2. Wien.

Kl. 21f. M. 17 725. Verfahren zur Erhöhung der Leuchtwirkung von Vakuumröhren. — The Moore, Electrical Company, New York, V. St. A.

Gebrauchsmuster.

Eintragungen.

Kl. 21b. 148 667. Galvanisches Element mit radial eingesetzten Elektroden-Isolatoren, deren Fuss die Elektroden stützt und den Abstand der letzteren vom Gefässboden begrenzt. — Gustav Braune, Berlin, Schleiermacherstr. 20.

Kl. 21b. 148 519. Verschlusselement mit einer konischen, die Elemente wasserdicht abschliessenden, leicht abnehmbaren Verschlusskappe. — Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 21b. 148 859. Netzartig gestaltete Elektrode, als Masseplatte für transportable Akkumulatoren, bestehend aus sechskantigen Hohlkörpern mit darin liegenden Hohlcylindern, deren Befestigungsflächen wechselseitig zur Platte angeordnet und regelmässig durchlöchert sind. — Karl Georges, München, Lindwurmstr. 21.

Kl. 21b. 149 153. Aus mehreren Kohlenlamellen bestehende negative Elektrode für Primärelemente. — P. E. Fraacken, Brüssel; Vertr.: Hugo Pataky und Wilhelm Pataky, Berlin, Luisenstr. 25.

Kl. 21g. 149 346. Flüssigkeitsunterbrecher für elektrischen Strom mit auswechselbarem Plättchen. — Ernst Ruhmer, Berlin, Friedrichstr. 248.

Kl. 12d. 150 107. Filterelement mit konisch gelochten Siebböden. — Otto Fromme, Frankfurt a. M., Mainzer Landstr. 187—189.

Kl. 21h. 150 295. Elektrode für Akkumulatoren, bestehend aus einem Rahmen, welcher in seiner ganzen Ausdehnung von graden, wechselweise rechtwinklig ausgesparten Streifen durchzogen wird. — W. Holeapfel & Hilgers, Berlin.

Kl. 21b. 150 367. Galvanische Elemente, deren Elektrodenplatten durch an der Gefässwand angeordnete Vorsprünge in ihrer Höhen- und Seitenlage festgehalten werden. — Franz Cremer, Augsburg, Obstmarkt.

Kl. 21g. 180 133. Quecksilberstrahl-Unterbrecher mit rotierenden, in der Richtung der Drehungsachse verstellbaren Unterbrechungsstücken. — Reiniger, Gebbert & Schall, Erlangen.

Kl. 21h. 150 223. Elektrische Heizkörper aus isolierenden, die Heizdrähte enthaltenden, an beiden Enden offenen Röhren. — Deutsche Thermophor-Aktiengesellschaft, Berlin.

Kl. 21d. 150 535. Dynamobürste aus Kohle und Lametta. — P. Ringsdorll, Essen a. d. Ruhr, Kronprinzenstr. 9.

Kl. 21g. 150 528. Elektromagnetischer Unterbrecher, bei welchem Abweichungen des Ankers aus der Normalstellung durch eine Marke ersichtlich sind — Voltohm, Elektricitäts-Gesellschaft A.-G. München.

Kl. 21h. 150 421. Elektrisch beheizter Lötkolben, bei welchem durch einen als Schraube ausgebildeten Kohlenhalter die Lichtbogenbildung eingestellt wird. — Albert Jaschkow, Mannheim, Gontardstr. 19.

Erteilungen.

Kl. 21f. 119 617. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern zum Anwärmen von elektrischen Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse. — Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft, Berlin.

Kl. 21h. 119 487. Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. — Firma Gustav Brand, Leipzig, Schwägerigenstr. 117.

Kl. 21h. 119 541. Elektrischer Ofen, Elektricitäts-Akt.-Ges. vorm. Schuckert & Co., Nürnberg.

Kl. 12l. 120 111. Verfahren zur Erzeugung von Ozon. — Naamloose Vennootschap Industrieele Maatschappij »Ozone, Haag.

Kl. 40a. 119 986. Vorrichtung zur Wiedergewinnung von Zinn und Zink aus verzinkten und verzinnten Metallabfällen auf elektrolytischem Wege. — G. B. Cruikshank, Birmingham, H. R. St. Coleman, Smethwick and P. Cruikshank, Birmingham, Engl.

Kl. 12i. 120 173. Apparat zur Darstellung von Ozon. — W. Elworthy, Crouch End, Middl. Engl.

Kl. 21g. 120 340. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — Dr. A. Wehnelt, Charlottenburg, Leibnizstr. 68.

Kl. 21b. 120 505. Maschine zum Füllen der Sammlerelektroden mit wirksamer Masse. — E. Francke, Berlin, Schiffbauerdamm 33.

Kl. 21g. 120 478. Verfahren zur Herstellung der isolierenden Schichten für elektrische Kondensatoren. — L. Lombardi, Turin.

Kl. 21b. 120 808. Sammlerelektrode, deren Masseträger aus übereinander in Abständen angeordneten, ebenen oder rinnenförmigen Bleiplättchen besteht. — L. David, Barcelona.

Kl. 21c. 151 024. Abschmelzstreifen, bei welchem der Schmelzdraht in eine Nut des Polschuhes eingelötet ist. — Dr. Paul Meyer, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21a. 150 819. Fritter (Kohärer) mit konzentrisch angeordneten Elektroden. — Meiser & Mertig, Dresden.

Kl. 21b. 151 023. Elektrode in flaschenhalsähnlicher Gefässöffnung, welche ausgewechselt und durch einen Kapselverschluss ersetzt werden kann. — Dr. K. W. Praissinet, Colditz i. S.

Kl. 21b. 151 065. Elektrodenplatte, auf deren in viele Felder eingeteilte Oberfläche pyramiden- bezw. kegelförmige Erhöhungen angeordnet sind. — Edwin Bechthold, München, Türkenstr. 44.

Kl. 21b. 120 926. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, bei denen die wirksame Masse sich in flüssig-plastischem Zustande befindet. — E. Perrot, Nantua, Frankr.

Kl. 21e. 120 872. Elektroden für Schalter und Blitzableiter mit Lichtbogenlöschung durch divergierende Leiter. — Union, Elektrizitätsgesellschaft, Berlin.

Kl. 21f. 120 875. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Dr. A. Just, Wien.

Kl. 21f. 120 876. Verfahren zur Neuerung ausgebrannter Glühlampen. — V. Karmin, Wien.

Kl. 21h. 120 831. Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- und stabförmigen Erhitzungswiderständen. — O. Vogel, Berlin.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 5.** **1. August 1901.**

EINIGE BEMERKUNGEN
ÜBER DEN NEUEN EDISON-AKKUMULATOR.

Wir haben in voriger Nummer das, was über den neuen, mit so viel Pomp in Szene gesetzten Edison-Akkumulator durch den Vortrag von A. E. Kenelly bekannt ist, wiedergegeben. Es seien nun in folgenden Zeilen dem neuen Akkumulator einige kritische Bemerkungen gewidmet.

Eine der wichtigsten Eigenschaften eines Akkumulators ist bekanntlich die Dauerhaftigkeit; ein Akkumulator von geringerer Kapazität und grosser Lebensdauer ist unter allen Umständen einem solchen von hoher Kapazität und geringer Lebensdauer vorzuziehen. Der beschriebene Edison-Akkumulator ist ein speziell für die Zwecke des Automobilismus konstruierter Typ, und wenn an irgend einen Typ der Anspruch einer grossen Lebensdauer gestellt werden muss, wenn von irgend einem eine grosse Haftbarkeit der aktiven Masse im Gitter verlangt werden muss, so ist dies bei dem für das Elektromobil gebauten Akkumulator der Fall. Wie steht es nun in dieser Hinsicht mit dem Edison-Akkumulator? Wir haben uns vergeblich bemüht, aus den Angaben Kenellys irgend welche Thatsachen herauszulesen, welche geeignet wären, über diese Verhältnisse Aufschluss zu geben, und es scheint demnach, dass entweder Versuche in dieser Hinsicht noch nicht gemacht worden sind oder dass sie angestellt wurden und jedoch Verhältnisse ergeben haben, die eine Veröffentlichung noch nicht für angezeigt erscheinen lassen. Ueber die Kontaktwirkung zwischen Eisen, Nickel und Nickelsuperoxyd sind uns irgend welche Litteraturangaben nicht bekannt, und der Umstand, dass bei Herstellung der Gitter, Platten und Kästen mit grosser Sorgfalt verfahren und u. a. Drucke von 100 t mittelst hydraulischer Pressen erzeugt werden, bietet, wie die Erfahrung lehrt, noch keine Gewähr für einen so innigen Kontakt zwischen den einzelnen Komponenten des Akkumulators, dass derselbe den Wirkungen der Elektrolyse mit den in ihrem Gefolge auftretenden Polarisationserscheinungen einerseits und den Erschütterungen, denen ein in das Elektromobil eingebauter transportabler Akkumulator ausgesetzt ist, andererseits zu widerstehen vermag. Es sind also in Bezug auf diesen Punkt weitere Versuche abzuwarten.

Eine nicht minder grosse Rolle als die Lebensdauer spielt bei einem Akkumulator der Preis. Da dieser ein mit der Lebensdauer selbst in innigstem Zusammenhange stehender Faktor ist, so ist die Schlussfolgerung wohl gerechtfertigt, dass sich ohne genaue Kenntnis der Lebensdauer auch ein

Schluss auf den Preis nicht ziehen lässt. Die Angabe Kenellys, dass Edison **hofft,** die elektrische Energie seines Akkumulators zu demselben Preise liefern zu können, wie die der Bleiakkumulatoren, sagt ja schon indirekt, dass in Bezug auf den Preis sich momentan der Edison-Akkumulator ungünstiger stellt als der Bleisammler. Dies darf uns nicht Wunder nehmen. Beim Bleisammler ist die Herstellung der Platten ein einfaches Verfahren; das Giessen der Rahmen ist noch der komplizierteste Prozess, der jedoch heute bei der vollendeten Technik der Giessmaschinen keinerlei besondere Schwierigkeiten mehr macht. Die Herstellung der aktiven Masse, das Pasten, Formieren u. s. w. sind so einfache Manipulationen, dass sie nach geringer Anleitung von jedem Arbeiter vorgenommen werden können. Man ziehe nun dagegen alle die Arbeiten, Maschinen, hydraulischen Pressen u. s. w. in Betracht, die zur Herstellung des Edison-Akkumulators nötig sind und die wir in vorstehenden Zeilen beschrieben haben; man bedenke ferner, dass Eisen und Nickel in Bezug auf Umformung zu Gittern der Bearbeitung infolge ihrer physikalischen Eigenschaften viel mehr Widerstand entgegensetzen, als das so leicht in jede Form zu bringende weiche Blei; endlich kommt noch der Preisunterschied in den Rohmaterialien in Betracht, der sich allerdings für den Moment der Berechnung entzieht, der sich aber für Nickel und Nickelsuperoxyd sicher höher stellen dürfte als das Blei und seine Superoxyde.

Neben dem Preis und der Lebensdauer spielt noch der ganze Chemismus des Akkumulators eine Rolle. Zunächst besteht zwischen den Superoxyden des Bleis und dem Blei selbst in der Platte des Bleiakkumulators eine — der Ausdruck ist wohl gerechtfertigt — Zone, in welcher zwischen beiden ein festes Ineinander-Uebergehen infolge chemischer Vorgänge stattgefunden hat. Ganz abgesehen davon, dass diese Zone auch eine längere Lebensdauer gewährleistet, vermindert sie die zwischen der Masse und dem Gitter eventl. bestehenden Uebergangswiderstände. Beim Edison-Akkumulator fehlt diese Zone, und ob im Verlaufe der Ladung resp. Entladung nicht an den Stellen des Kontaktes zwischen Superoxyd, Nickel und Eisen Sekundärprozesse, Polarisationserscheinungen mit sich lockerndem Kontakte, endlich auch grosse Uebergangswiderstände (eventl. infolge eingelagerter Gase) stattfinden, ist ein Umstand, über den aus Kenellys Angaben nichts zu ersehen ist. Ebenso bedürfen manche Angaben Kenellys, wie z. B. die bezüglich des Verhaltens des Eisens in Alkalilauge, die Rolle des Superoxyds als Sauerstoffüberträger, sicherlich noch einer genaueren Nachprüfung.

Eine wichtige, nicht zu unterschätzende Rolle spielt auch die Gewichtsersparnis. Ueber diese giebt uns eine Nebeneinanderstellung der spezifischen Gewichte der einzelnen Ingredienzien des Blei- und Edison-Akkumulators einige Auskunft.

Es ist das spezifische Gewicht von

Pb	11,37,
PbO_2	7,1,
Ni	8,7,
Stahl	7,7.

Eine genaue Formel des verwendeten Nickelsuperoxyds giebt Kenelly nicht an, doch dürfte die Zahl 5,0 im Mittel für dasselbe wohl richtig sein, so dass also durch den Edison-Akkumulator selbst dann noch eine Gewichtsersparnis erzielt werden würde, wenn die Angabe Kenellys über die für den Bleiakkumulator benötigte Schwefelsäure nicht zu hoch wäre. Diese relative Gewichtsersparnis wird aber durch die positiv vorhandene geringere Energie, die der Edisonakkumulator liefert, wieder ausgeglichen. Wie wir gesehen haben, ist die Entladespannung des letzteren 1,1 Volt, während man die des Bleisammlers rund mit 2,0 im Mittel wohl annehmen darf — mit anderen Worten: der Edison-Akkumulator liefert etwa die halbe Spannung (rund) des Bleisammlers, so dass es zur Erzielung des gleichen Effektes nötig ist, die doppelte Zellenanzahl zu verwenden. Die Grösse der Zellen, resp. die Plattenoberfläche sei hier ganz ausser Acht gelassen; aber schon aus den Spannungsverhältnissen allein ergiebt sich, dass eine Raumersparnis mit dem Edison-Akkumulator nicht zu erzielen ist.

Wir könnten diese Betrachtungen noch weiter fortsetzen, aber wir glauben, in obigen Ausführungen die Hauptpunkte berührt zu haben. Ein leichter Akkumulator ist Edisons Akkumulator ja, doch wird die gegenüber dem Bleiakkumulator geringere Schwere durch die geringere von ihm gelieferte Energie mehr als ausgeglichen, so dass zur Erzielung derselben Leistung wohl in der That ein positiv höheres Gewicht zur Verwendung gelangen muss. Auf die übrigen Eigenschaften, soweit sie oben nicht schon erörtert wurden, behalten wir uns vor, nochmals zurückzukommen, sobald nähere Angaben, die ja unbedingt bald folgen müssen, vorliegen.

DIE WASSERSTERILISIERUNG DURCH OZONISIERTE LUFT NACH DEM SYSTEM VON ABRAHAM UND MARMIER.

Von Civilingenieur *Fritz Krall* in Hamburg.

Eine sehr interessante Anwendung der Elektrizität war im vorigen Jahre auf der Pariser Weltausstellung im Annex für Elektrochemie von der Société industrielle de l'Ozone, Paris, 11 rue de Rome, ausgestellt, nämlich eine Anlage zur Wassersterilisierung durch ozonisierte Luft nach dem System von Abraham und Marmier.

Bekanntlich sind die meisten Städte darauf angewiesen, ihr Trinkwasser aus Flüssen, Seeen u. dgl. zu entnehmen, haben also kein reines, sondern mehr oder weniger verunreinigtes Wasser zur Verfügung, das auf irgend eine Weise gereinigt werden muss. Dasselbe gilt auch fast durchgehends von den Wasserversorgungen, die brauchbares Grundwasser verwenden können, da auch dieses durch Infiltration von oben meist verunreinigt wurde.

Die Frage der Trinkwasser-Reinigung im Grossen ist also von grösster Wichtigkeit und beschäftigt Technik und Industrie auf das Lebhafteste.

Während nun bisher für den Grossbetrieb nur die bekannten Sandfilter in Frage kommen konnten und von den verschiedenen Methoden, durch Zusatz von Chemikalien das Wasser zu reinigen, wegen der Schwierigkeit, die Chemikalien nachher aus dem gereinigten Wasser wieder zu entfernen, von vornherein abgesehen werden muss, scheint das neue Abraham-Marmier'sche Verfahren der Sterilisierung des Wassers durch ozonisierte Luft die Frage befriedigend zu lösen. Eine seit Jahren bestehende Anlage dieser Art, durch die die Stadt Lille mit Trinkwasser versorgt wird und auf die wir unten zurückkommen werden, beweist wenigstens die vorteilhafte Verwendbarkeit für den Grossbetrieb.

Die Eigenschaften des Ozons, im Wasser sehr wenig löslich zu sein, daher den Wohlgeschmack und die Zusammensetzung des Wassers nicht zu beeinflussen, dabei aber alle lebenden Keime zu töten und auch alle im Wasser gelösten organischen Substanzen, die das Filter durchlassen würde, sicher zu zerstören, machen das Ozon zur Wassersterilisierung äusserst geeignet, und sind denn auch schon vielfach Versuche gemacht, das Ozon hierzu zu verwenden. Die bisherigen Misserfolge hatten ihren Grund hauptsächlich in der Schwierigkeit, Ozon im Grossen billig und in genügender Menge herzustellen, d. h. also den Sauerstoff der Luft billig zu ozonisieren. Von den chemischen Prozessen, bei denen sich Ozon bildet, musste natürlich abgesehen werden, und es konnte nur die Elektrizität zur Ozonbildung verwendet werden.

Bekanntlich bildet sich bei der sog. stillen elektrischen Entladung Ozon, und nimmt die Menge des gebildeten Ozons mit der elektrischen Spannung zu. Da mit der Zunahme der Spannung aber auch die Temperatur steigt, eine höhere Temperatur aber

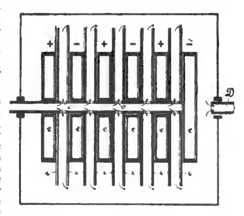


Fig. 41. Ozonisator.

das gebildete Ozon zum Teil wieder zerstören, die Ausbeute also verringern würde, so muss die Temperaturzunahme verhindert werden, was durch Kühlung der Leiter leicht zu erreichen ist. Ebenso muss der bei grösserer Spannung bestehenden grösseren Gefahr des Ueberspringens von Funken zwischen den Leitern vorgebeugt werden, weil mit der Funkenbildung ein Energieverlust verbunden ist; gleichzeitig müssen aber die Pole einander möglichst nahe gebracht werden, weil mit zunehmender Polnähe die Ausbeute wächst. — Diesen Bedingungen genügt das System von Abraham und Marmier in hohem Masse.

Der in Fig. 41 dargestellte »Ozonisator« besteht aus einem luftdichten Kasten von etwa $2^1/_2$ m Höhe. In demselben sind, parallel neben einander, die Elektroden e isoliert aufgehängt. Diese Elektroden sind gusseiserne hohle Scheiben, deren Flächen sauber abgedreht und mit starken Spiegelglasscheiben i bedeckt sind, so dass jede Elektrode e zwei solcher Glasplatten i trägt. Die Aufhängung der Elektroden im Kasten ist derartig, dass zwischen je 2 Elektroden ein grösserer Zwischenraum sich befindet. Zur Kühlung wird in die zu diesem Zwecke hohlen Elektroden Kühlwasser geleitet, und zwar sind zur Vermeidung von Erdschluss zwei isolierte Wasserbehälter vorhanden, deren einer die + Elektroden und deren anderer die — Elektroden kühlt; ausserdem wird der Wasserstrahl beim Einfliessen in die Behälter und beim Verlassen der Elektroden in Tropfen aufgelöst und so die Leitung unterbrochen. — Alle Elektroden bis auf die letzte sind in der Mitte durchbohrt und nehmen ein weites Luftzuführungsrohr Z auf, in welches die Luft eingeblasen wird, die dann durch die am Umfange von

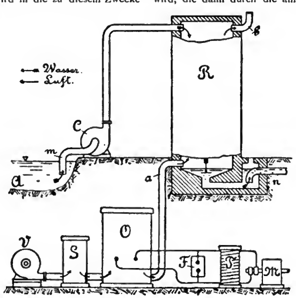


Fig. 42. Schema einer Abraham-Marmier'schen Wassersterilisierungs-Anlage.

Z befindlichen Löcher o in die zwischen den Elektroden befindlichen Zwischenräume tritt und hier durch die zwischen den Elektroden stattfindende stille Entladung ozonisiert wird und dann ozonisiert durch das Austrittsrohr D den Ozonisator verlässt.

Die Elektrizität wird durch eine Wechselstrommaschine erzeugt, deren Spannung durch einen Transformator auf 40000 Volt gebracht wird; im übrigen ist eine hohe Wechselzahl für die Ausbeute von grösserer Bedeutung als eine besonders hohe Spannung. Durch Einschaltung einer Funkenstrecke wird der Ueberschreitung der zwischen den Elektroden gewünschten Spannung und einem Durchgeschlagenwerden der Isolierglasplatten vorgebeugt; die Erfahrung im praktischen Betriebe hat die Zuverlässigkeit dieser Einrichtung erwiesen. Der mit der hierbei auftretenden Funkenbildung verbundene Energieverlust wird durch die gleichzeitige Erhöhung der Wechselzahl und die damit verbundene grössere Ausbeute reichlich gedeckt. Der Funken selbst wird durch einen kräftigen Luftstrom ausgeblasen.

Das Schema einer Abraham-Marmierschen Sterilisierungs-Anlage zeigt Fig. 42.

Die Luft wird durch den Ventilator V in den Trockner S gedrückt, in dem ihr die Feuchtigkeit genommen wird. Von hier gelangt sie in den Ozonisator O, den sie ozonisiert durch das Rohr a verlässt. Durch das Rohr a wird sie in den Reiniger R geleitet, dessen innere, im übrigen nichts Neues

bietende Einrichtung der Art ist, dass das von oben eintretende zu reinigende Wasser in feinster Weise verteilt und mit der ihm von unten entgegenströmenden ozonisierten Luft aufs Innigste gemischt und dadurch sterilisiert wird. Die Zuführung des zu reinigenden Wassers erfolgt durch die Pumpe C aus der Wasserentnahmestelle A; das im Reiniger R gereinigte Wasser sammelt sich unten im Reiniger und fliesst durch das Rohr n zum Reinwasser-Behälter ab. Durch Rohr b tritt die Luft aus dem Reiniger heraus.

M ist die Wechselstrom-Maschine, T der Transformator und F die Funkenstrecke.

Was die Wirkung der Abraham-Marmier'schen Wassersterilisierung betrifft, so dürften die Ergebnisse der Liller Versuchsanlage diese am besten veranschaulichen. Die Stadt Lille liegt in einer weiten Ebene des Deûlethales und bekommt ihr Wasser von einer Anzahl von Quellen, die in der Nähe von Emmerin bei Lille liegen und Moorboden und bebautem Lande entspringen. Den Verhältnissen entsprechend, ist das Wasser das ganze Jahr hindurch, besonders aber im Herbst, stark mit Mikroben angefüllt, und verursachen dieselben zweifellos die alljährlich, besonders zur Zeit der Herbstregen, zahlreich auftretenden typhösen Erkrankungen der Liller Bevölkerung. 1898 erhielten nun Abraham und Marmier die Erlaubnis zur Anlage einer Versuchsanstalt, die sowohl gesundheitlich brauchbares Wasser liefern, als auch den Verbrauch sicher decken müsse. —

Ein wissenschaftlicher Ausschuss, dem u. a. Roux, der bekannte Mitarbeiter Pasteur's, angehörte, berichtete über die Betriebsergebnisse der Anlage, und geben wir im Nachfolgenden einen kurzen Auszug dieses Berichtes:

»1. Das Verfahren von Abraham und Marmier hat sich als unzweifelhaft wirksam erwiesen und ist die Wirkung grösser als bei irgend einem der bisherigen Verfahren zum Sterilisieren von Trinkwasser im Grossen.

2. Alle in dem untersuchten Wasser vorhandenen pathogenen Mikroben werden vollkommen vernichtet (bis auf einige Keime des im übrigen für Menschen und Tiere durchaus unschädlichen Bacillus subtilis [Heubacillus], der aber auch den meisten anderen Vernichtungsmethoden, sogar der Erhitzung mit Dampf von 110°, widersteht).

3. Die Ozonisierung bringt in das Wasser nichts hinein, was der Gesundheit schädlich sein könnte; das Wasser wird vielmehr energisch gelüftet, dadurch gesunder, geniessbarer und haltbarer, ohne dass ihm nützliche mineralische Bestandteile genommen würden.

4. Die Einfachheit der Einrichtung und die Unveränderlichkeit und Regelmässigkeit des Betriebes garantieren die volle Betriebssicherheit der Anlage. Die Anwendbarkeit selbst für die grössten Verhältnisse ist zweifellos.

5. Der Stadt Lille ist das Verfahren von Abraham und Marmier zu empfehlen, da dieses die völlige und dauernde Unschädlichkeit des Wassers von Emmerin herbeiführt. — Bei Anwendung dieses Verfahrens dürfte es auch vollkommen genügen, bei einer Vergrösserung der Wasserversorgung von Lille nicht eine Vergrösserung der Zufuhr von Emmerin zu bewirken, sondern das nötige Wasser einfach einem Flusse oder Kanal in der Nähe Lilles zu entnehmen, dies über Sand grob zu filtrieren und dann nach Abraham und Marmier zu sterilisieren.«

Bemerkt sei noch, dass der Keimgehalt der verschiedenen entnommenen Proben des ungereinigten Wassers zwischen 1000 bis 4000 pro 1 ccm variierte. Wenn man bedenkt, dass man bisher schon zufrieden war, wenn in 1 ccm gereinigten Wassers sich nur noch 60 bis 100 nicht pathogene Keime vorfinden, so muss die Sterilisierung nach dem Abraham-Marmier'schen Verfahren als ganz ausserordentlich hoch bezeichnet werden.

Abraham und Marmier gehen mit der Konzentration nicht über 2 bis 3 °/₀ des in der Luft enthaltenen Sauerstoffes hinaus und vermeiden dadurch, dass das Wasser einen Ozongeruch oder -Geschmack annimmt. Gleichzeitig wird die Bildung von Stickoxyden im Ozonisator und die Zunahme des gereinigten Wassers an Stickstoff verhütet; wahrscheinlich ist dies auch der guten Kühlung zuzuschreiben.

Was endlich die Kosten des Verfahrens betrifft, so kann man annehmen, dass pro Stunde und Pferdekraft 20 g Ozon erzeugt werden. Da nun nach den Versuchen in Emmerin 5,8 mg/ltr zur Sterilisierung vollkommen genügen, also in 1 cbm Luft 5,8 g Ozon enthalten sind, so ist die zur Ozonisierung von 1 cbm Luft nötige Kraft $\frac{5,8}{20} = 0,29$ PS/st. Rechnet man für 1 PS/st. 6 Pf., so sind die Kosten der Ozonisierung von 1 cbm Luft $6 \cdot 0,29 = 1,74$ Pf. Um hieraus die Kosten für die Sterilisierung von

1 cbm Wasser berechnen zu können, müsste man die Menge des stündlich durch den Reiniger gehenden Wassers und der stündlich durch den Reiniger gehenden ozonisierten Luft kennen; über beides fehlen aber die Angaben. Die Firma selbst macht über die Kosten keine Angaben, da dieselben zu sehr von den begleitenden Umständen beeinflusst würden. Jedenfalls aber seien die Kosten, die entstehen, wenn man das Wasser aus einer nahegelegenen Entnahmestelle (See, Fluss) entnimmt, über Kies grob filtriert und dann nach Abraham-Marmier sterilisiert, wesentlich niedriger, als die durch Anlage langer Leitungen zur Zufuhr von Quell- oder Grundwasser verursachten Kosten. — Es würde sich sogar empfehlen und rentieren, bei bestehenden Anlagen, die kein absolut einwandfreies Wasser liefern, die Ozonsterilisierung einzuführen, da die geringen Mehrkosten reichlich durch die Gewinnung tadellosen Trinkwassers gedeckt würden.

Wenn die an dies neue, offenbar auch für die grössten Verhältnisse sofort verwendbare Verfahren geknüpften Erwartungen sich erfüllen, so dürfte dadurch die Frage der Trinkwasserreinigung ihrer Lösung wesentlich näher gebracht sein.

NEUERE PRODUKTE DES ELEKTRISCHEN OFENS.

Das Darniederliegen der Carbidindustrie bietet Anlass, die teuren Anlagen der elektrischen Oefen zur Produktion anderer Artikel als Calciumcarbid zu verwenden. Die in dieser Richtung angestellten Versuche stossen jedoch, wie wir der Zeitschrift »Kraft und Licht« entnehmen, auf grosse Schwierigkeiten, und von der Aufnahme neuer Fabrikationen ist in den bisherigen Carbidwerken nichts zu hören. Es erscheint deshalb angebracht, auf einige neuere Verfahren hinzuweisen, die sich nach dieser Richtung hin bewegen und vielleicht nicht allgemein bekannt sind.

Da ist zunächst das Verfahren von Limb-Lyon zur Herstellung von Erdalkalimetallcarbiden aus den Sulfiden oder Sulfaten der Erdalkalien zwecks Gewinnung von Erdalkalihydrat und Acetylen durch einfache Zersetzung des entstehenden Carbids.

Es ist bereits vorgeschlagen worden, Carbide aus den Sulfiden und Sulfaten der Erdalkalimetalle herzustellen, wobei man einfach die Sulfide bezw. die Sulfate mit Kohle im elektrischen Lichtbogen behandelt. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass die Reaktion nur sehr träge vor sich geht und eine vollständige Umsetzung hierbei nicht erzielt werden kann. Ausserdem bedarf man zu seiner Ausführung einer ausserordentlich hohen Stromstärke, und man hat ferner mit dem Uebelstande zu kämpfen, dass der entstandene Schwefel nur schwierig und unvollständig entfernt werden kann. Dies wird dadurch vermieden, dass man der Mischung ein Metall zufügt, welches, indem es sich mit dem Schwefel verbindet, dessen leichte Abspaltung aus dem Erdalkalisulfid bewirkt und dadurch die Reaktion, die sonst nur sehr träge verläuft, fast quantitativ gestaltet, sodass sich das Verfahren zur Ueberführung von Sulfiden und Sulfaten der Erdalkalimetalle in die entsprechenden Hydrate unter gleichzeitiger Gewinnung von Acetylen anwenden lässt. In der Patentschrift 103367 ist ein Verfahren der Darstellung von Erdalkalimetallcarbiden beschrieben, nach welchem einem Gemisch aus Erdalkalimetalloxyd und Kohle noch Zinn oder Blei zugesetzt wird, um durch die leichte Schmelzbarkeit dieser Metalle die Verteilung der Hitze zu beschleunigen. Bei diesem Verfahren ist die Herstellung von Hydraten der Erdalkalimetalle schon wegen der Wirkung dieser stark alkalischen Körper auf das Zinn- und Bleioxyd ebenso wenig ins Auge gefasst, als die gleichzeitige Gewinnung von Metallsulfiden. Bei dem vorliegenden Verfahren wird durch den Metallzusatz dagegen sowohl das Hydrat des Erdalkalimetalles, und besonders Barythydrat, als auch Schwefelmetall in technisch verwertbaren Mengen gewonnen. Es ist dabei möglich, mit einem viel geringeren Mass an elektrischer Energie als bei den bisherigen Verfahren auszukommen.

Zwecks Durchführung des kürzlich patentierten Verfahrens wird eine Mischung von Schwefelbarium und Kohle mit einem Metall oder Metalloxyd im elektrischen Ofen erhitzt. Aus dem entstehenden Produkt wird durch am besten kochendes Wasser Barythydrat und Acetylen gebildet, während Schwefelmetall unangegriffen zurückbleibt. Das Acetylen kann in beliebiger Weise

seiner Verwendung zugeführt oder aufgespeichert werden, während das Erdalkalihydrat durch Wasser ausgezogen und auskrystallisiert wird. Es ist genügend rein, um sofort in der Technik Verwendung zu finden. Das ferner entstehende Schwefelmetall kann dann in beliebiger Weise zwecks Gewinnung des Schwefels oder für andere Zwecke weiter behandelt werden.

Als Metall wird vorzüglich Eisen oder Eisenoxyd angewendet, doch kann selbstverständlich auch jedes andere Metall Verwendung finden. Ebenso kann statt des Sulfids auch das schwefelsaure Salz zur Anwendung gelangen, welches zunächst bei dem Verfahren reduziert wird.

Beispiel: Eine Mischung aus 100 T. schwefelsaurem Baryt und 34 T. Koks wird zunächst gebrannt, wobei Sulfid mit einem grossen Ueberschuss von Kohle entsteht. Das Produkt wird aufs neue gepulvert, mit 26 kg Eisen- oder Stahlabfallen gemischt und der Behandlung im elektrischen Ofen unterworfen. Aus dem entstehenden Produkt erhält man durch Einwirkung von Wasser etwa 10 kg Acetylen und 100 bis 120 kg krystallisiertes Barythydrat.

Wofern man sich des Eisenoxyds statt des Eisenabfalles bedient, wendet man auf 100 kg schwefelsauren Baryt etwa 43 kg Koks und 35 kg Eisenoxyd an, um die gleichen Gewichtsmengen Acetylen und Barythydrat, wie oben angegeben, zu erhalten. Es ist selbstverständlich, dass diese Verhältnisse je nach der Reinheit der angewendeten Materialien und nach der Stärke des elektrischen Stromes variieren.

Bei Anwendung von Manganoxyd verwendet man für die gleichen Mengen von schwefelsaurem Baryt und von Koks etwa 40 kg des ersteren, die man zunächst durch Brennen in braunes Oxyd überführt und alsdann dem Gemenge von schwefelsaurem Baryt und Koks zusetzt.

Man kann sowohl Gleich- wie Wechselströme zur Ausführung des Verfahrens benutzen. Die Anwendung von Gleichstrom befördert wegen der von ihm ausgeübten elektrischen Wirkung die Abspaltung von Schwefel. Eine andere hier zu erwähnende Neuerung ist das gleichfalls durch Patente geschützte Verfahren zur Darstellung von Schwermetallen, bezw. deren Carbiden im Schmelzfluss von Louis Michel Bullier und der Société des Carbures Métalliques in Paris[1]). Aus der Moissan'schen Abhandlung ist es bekannt, dass man durch Calciumcarbid auf Metalloxyde reduzierend wirken kann. Hieraus ist nicht zu entnehmen, dass eine gleiche Wirkung auch auf die Halogenverbindungen solcher Metalle möglich ist; denn mittels Kohlenstoff kann man wohl Metalloxyde reduzieren, aber nicht Metallchloride.

Nach Chemical News[2]) erscheint ferner die Reduktion der Chloride von Erdmetallen durch Calciumcarbid wahrscheinlich.

Hieraus kann man jedoch nicht schliessen, dass nun thatsächlich eine Reduktion stattfindet und in welchem Sinne eine solche erfolgen soll.

Es ist nun festgestellt worden, dass das Calciumcarbid, wenn es mit Halogensalzen unter Schmelzung in Berührung ist, durch Doppelzersetzung Carbide des in den Salzen enthaltenen Metalles oder auch einfach das Metall selbst liefern kann, falls letzteres sich nicht mit Kohlenstoff verbindet. In diesem letzteren Falle wird der Kohlenstoff in Freiheit gesetzt. Falls das Metall fähig ist, Carbidbildung zu veranlassen oder sich zu karburieren, kann man die Reaktion durch folgende Gleichung ausdrücken:

$(RCl_2)\,n + n\,CaC_2 = (RC)n + n(CaCl_2 + Cn.$

In dieser Gleichung bedeutet R das Metall, welches aus seinem Chlorid als solches oder als Carbid hergestellt werden soll. Es ist hier beispielsweise angenommen, dass ein Atom des Metalles sich mit einem Atom Kohlenstoff verbindet, sodass eine gleiche Menge Kohlenstoff frei wird. Erfordert das neue Carbid mehr Kohlenstoff, so wird entsprechend weniger Kohlenstoff frei; bildet das Metall überhaupt kein Carbid, so wird der gesamte Kohlenstoff abgeschieden. In diesem Falle würde das sein: $= (C_2)\,n$.

Die neue Anwendung dieses Verfahrens ist für die Metallurgie von grosser Wichtigkeit. Gewisse Industriezweige des Metall- und Hüttenbetriebes haben noch Verfahren in Gebrauch, bei welchen auf nassem Wege gearbeitet wird und bei welchen es nötig ist, eine Reihe von chemischen Reaktionen auszuführen, um zu dem Metall zu gelangen. Als Beispiel mag hier die Herstellung des Nickels erwähnt werden. Bei dieser Fabrikation wird das Metall in einer der letzten Stufen seiner Herstellung in das Chlorsalz übergeführt; dieses Chlorsalz wird darauf durch Fällung in Oxyd verwandelt und nun mit grosser Schwierigkeit das Oxyd durch Kohle reduziert.

Mit Hilfe des Verfahrens vorliegender Erfindung genügt es, das gewöhnliche Her-

[1]) Compt. rd. 125, S. 839 ff.

[2]) 1897, I, S. 2 und 3.

stellungsverfahren mit der Erzeugung des Chlorsalzes zu beschliessen, dieses letztere alsdann zum Schmelzen zu bringen und es nunmehr mit Calciumcarbid zu behandeln. Unter diesen Verhältnissen vereinigt sich das Calcium des Calciumcarbides mit dem Chlor des Chlornickels, sodass das leicht schmelzbare Calciumchlorid gebildet wird, und das Metall sammelt sich am Boden des Reaktionsbehalters. Die während der Reaktion erzeugte Wärmemenge ist so gross, dass man in einem gewissen Zeitpunkt des Vorganges die Aussenheizung entbehren kann. Sobald die Reaktion beendet ist, genügt es, auf dem Boden des Tiegels den Metallklumpen sich sammeln zu lassen, um ihn von der übrigen Masse zu trennen und darauf in dem Tiegel flüssig sein oder erkalten zu lassen.

Als Beispiel für die Anwendung vorliegender Erfindung mag die Herstellung von Mangancarbid erwähnt werden. Chlormangan wird in einem Tiegel aus siliciumfreiem Material bis zum ruhigen Fluss geschmolzen; darauf bringt man auf die Oberfläche Calciumcarbid in Pulver- oder Körnerform. Augenblicklich tritt die Reaktion ein, und man bemerkt, dass die Calciumcarbidteilchen glühend werden und schnell in Chlorid übergehen, während das Mangan sich in Carbid (Mn_3C) verwandelt, das sich am Boden des Tiegels in einem Bade von geschmolzenem Chlorcalcium absetzt.

Wenn man geschmolzenes Chlorzink anwendet und auf dasselbe Calciumcarbid (CaC_2) wirken lässt, vollzieht sich dieselbe Reaktion, das Zink destilliert und entzündet sich bei der Berührung mit der Luft. Es ist klar, dass bei der industriellen Verwertung des Verfahrens für Zink oder allgemein für flüchtige Metalle dieses Verfahren in geschlossenen, mit Kondensatoren verbundenen Apparaten ausgeführt wird.

Bei der Benutzung des Verfahrens vorliegender Erfindung zur Verarbeitung von Chlorblei erhält man als Reaktionsprodukt Bleimetall, frei von Kohlenstoff und Calcium.

Die neue Reaktion, auf die sich vorliegende Erfindung gründet, ist überhaupt für alle Metalle anwendbar und kann ganz besonders bemerkenswert für diejenigen Metalle sein, die sich nicht mit Kohlenstoff verbinden, weil es dadurch ermöglicht wird, diese Metalle direkt aus ihren Halogensalzen abzutrennen.

Es mag noch bemerkt werden, dass das vorliegende Verfahren sich ebenfalls für Halogendoppelsalze anwenden lässt. So kann man zur Herstellung von Aluminiumcarbid anstatt Chloraluminium (Al_2Cl_6) vorzugsweise Chloraluminiumchlornatrium ($(NaCl)_2 Al_2Cl_6$) benutzen.

Das Verfahren kann auch ausgeführt werden, indem man von den Oxyden ausgeht und indem man an Ort und Stelle die Chlormetalle herstellt, deren Metalle man gewinnen will. Wenn man in einem elektrischen Ofen (z. B. mit Gleichstrom) eine Mischung eines Halogenalkalidoppelsalzes und eines Metalloxydes in passenden Mengenverhältnissen schmilzt, von welchem Metalloxyd man das Metall gewinnen will, erhalt man das Halogendoppelsalz des gewünschten Metalles, und es wird für die Anwendung des vorliegenden Verfahrens genügen, auf das so erhaltene geschmolzene Bad Calciumcarbid wirken zu lassen.

Das vorliegende Verfahren gestattet durch Behandlung von Mischungen der Halogensalze verschiedener Metalle die direkte Gewinnung von Legierungen dieser Metalle.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Vorläufige Ergebnisse mit der Deflektionsmethode. Die folgenden vorläufigen Ergebnisse wurden vom Oktober bis Dezember 1896 erhalten, und zwar mit einigen der gewöhnlichen Metalle und Mineralien. Die Metalle waren gute Handelsartikel, da sie viel vom Kunsthandwerk angewandt wurden, ausser von Gold, Silber und Quecksilber, welche chemisch rein waren. Bei einigen Mineralien, wie Zinkblende, Stibnit u. s. w., war der elektrische Widerstand wahrscheinlich so hoch im Vergleich zu dem eingeschalteten Widerstand, dass die Resultate etwas niedrig sein konnten.

Nichtsdestoweniger ergeben sie einige wichtige Beziehungen, welche bestehen müssen, wenn der Cyanidprozess bei der Behandlung von Erzen angewandt wird.

Die elektromotorischen Kräfte der Metalle und Mineralien, welche in der Tabelle I mit einem Stern versehen sind, sind in Fig. 43 graphisch dargestellt. Auf der Y-Achse ist

das Potential in Volt und auf der X-Achse die Konzentration in Gramm-Molekülen und auch in Prozenten von KCy abgetragen.

Es muss bemerkt werden, dass die Kurven in den meisten Fällen sich sehr der logarithmischen Kurve nähern, welche die Theorie ergeben würde (s. Fig. 14 in Heft 3, S. 57), wenn man annimmt, dass der osmotische Druck der vorhandenen metallischen Ionen umgekehrt proportional der Konzentration des vorhandenen freien Kalziumcyanids ist, sie haben aber verschiedenen Ursprung.

Tabelle I.

Elektromotorische Kräfte der Metalle in Cyanid-Lösungen. Deflektions-Methode. Vorhergehende Versuche. Oktober—Dezember 1896.

	Ostwald's Normal-Elektrode = — 0,560 Volt			
	$\frac{M}{1}$ KCy	$\frac{M}{10}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy	$\frac{M}{1000}$ KCy
	Volt	Volt	Volt	Volt
*Aluminium	+ 0,99	+ 0,90	+ 0,76	+ 0,40
*Zinkamalgam	+ 0,93	+ 0,82	+ 0,70	+ 0,44
*Zink, roh	nicht bestimmt	+ 0,77	+ 0,59	+ 0,39
*Kupfer	+ 0,81	+ 0,62	+ 0,37	+ 0,16
*Cadmium	+ 0,61	+ 0,57	+ 0,35	—
Cadmiumamalgam	+ 0,55	+ 0,31	+ 0,19	—
*Zinn	+ 0,45	+ 0,24	+ 0,17	+ 0,06
*Bornit	+ 0,45	+ 0,25	— 0,16	—
Kupferamalgam	+ 0,39(?)	+ 0,41	— 0,14(?)	— 0,12(?)
*Gold	+ 0,37	+ 0,23	+ 0,09	— 0,38
*Silber	+ 0,33	+ 0,15	— 0,05	— 0,36
*Kupferglanz	+ 0,29(?)	+ 0,25	+ 0,05	— 0,44
*Blei	+ 0,13	+ 0,05	+ 0,01	—
Zinnamalgam	nicht bestimmt	+ 0,01	— 0,07	— 0,12
Bleiamalgam		—	— 0,03	—
*Quecksilber	— 0,09	+ 0,01	— 0,11	—
Goldamalgam	—	—	— 0,13	— 0,26
*Antimon	+ 0,06	+ 0,03	— 0,03	—
*Arsenik	+ 0,04	— 0,05	— 0,21	—
*Wismut	+ 0,00	— 0,06	— 0,20	—
Niccolit	— 0,11	— 0,17	— 0,44	—
*Eisen	— 0,17	— 0,24	— 0,24	—
*Chalcopyrit	— 0,20	— 0,34	— 0,44	—
*Pyrit	— 0,28	— 0,42	— 0,48	—
*Galena	— 0,28	— 0,48	— 0,52	—
*Argentit	— 0,28	— 0,56	— 0,55(?)	—
Berthierit	— 0,30	— 0,52	— 0,52	—
Speisskobalt	— 0,30	— 0,33	— 0,50	—
Magnetopyrit	— 0,30	— 0,40	— 0,54	—
Fahlerz	— 0,36	— 0,52	— 0,52	—
Arsenpyrit	— 0,40	— 0,45	— 0,54	—
*Platin	— 0,40	— 0,46	— 0,50	—
Cuprit	— 0,43	— 0,55	— 0,57	—
*Elektr. Lampen-Kohle	— 0,46	— 0,52(?)	— 0,57	—
*Blende	— 0,48	— 0,52	— 0,55	—
Boulangerit	— 0,50	— 0,55	— 0,55	—
Bourmonit	— 0,50	— 0,55	— 0,56	—
Koks	— 0,52	— 0,52	— 0,42(?)	—
Ruby-Silbererz	— 0,54	— 0,53(?)	— 0,54	—
Stephanit	— 0,54	— 0,55	— 0,52(?)	—
*Stibnit	— 0,56	— 0,56	— 0,56	—

Es muss bemerkt werden, dass die elektromotorische Kraft des im Handel vorkommenden Zinkblechs durch Amalgamierung wahrscheinlich dadurch vermehrt wird, dass einige seiner Verunreinigungen die lokale Wirkung reduzieren, welche einige der erzeugten Ströme zum Kurzschluss bringt. Bei allen anderen Versuchen vermindert die Amalgamierung die elektromotorische Kraft der Kombination.

Bei einigen Substanzen, besonders bei Aluminium, Kupfer, Eisen, Platin und Gaskohle konnte man nur sehr schwierig übereinstimmende Resultate erhalten. Bei Aluminium und Kupfer schien dies daher zu rühren, dass diese Metalle das Bestreben haben, auf der Oberfläche des Metalles einen unlöslichen Ueberzug zu bilden, welcher einer weiteren Einwirkung hinderlich ist. Bei Kupfer und Eisen schien es gleichfalls an

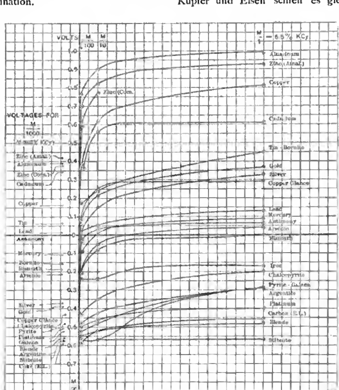


Fig. 43. Graphische Darstellung des EMK von Metallen und Mineralien.

dem Bestreben derselben zu liegen, ihre Wertigkeit zu verändern, welche von einer Veranderung in dem elektrischen Zustande begleitet wird. Bei Platin und Gaskohle schien es von dem veränderlichen Volumen von absorbiertem Gase herzurühren.

Bei der Untersuchung der Mineralien konnte man in allen Fällen nur schwierig einen vollkommenen elektrischen Kontakt zwischen der Platinzange und der rauhen Oberfläche des Minerals erhalten, so dass die Resultate nur provisorische waren, besonders da der Widerstand bei einigen derselben sehr hoch war. Nichtsdestoweniger waren die Versuche sehr interessant. Sie zeigen z. B., dass nicht alle Kupfererze eine starke Einwirkung auf den Strom haben. Reiner Kupferkies z. B. hat kaum mehr Einwirkung als reiner Pyrit, während Bornit und Kupferglanz eine sehr entschiedene Neigung haben, in die Lösung überzugehen. Cuprit ist anscheinend eben-

falls sehr wenig von Einfluss, obwohl dies eher von seinem hohen Widerstande als von einer schwachen Löslichkeit herrührt. Die löslichen Kupfer-Salze und Mineralien können infolge ihrer Nichtleitungsfähigkeit auf diese Art nicht untersucht werden.

Es ist indessen klar, dass reiner Kupferkies, Galena, Argentit, Magnetopyrit, Fahlerz, Arsenopyrit, Blende, Boulangerit, Bournonit, Rubinsilbererz, Stephanit und Stibnit, wenn diese Metalle von ihren Oxydationsprodukten befreit sind, anscheinend sehr wenig von Cyanid-Lösungen beeinflusst werden.

Ferner ist klar, dass ein Partikel metallischen Goldes in Berührung mit einem Partikel Pyrit in einer $\frac{M}{1}$ oder 6,5 % KCy-Lösung ein galvanisches Paar bildet, das gleich ist + 0,65 Volt; in einer $\frac{M}{10}$ oder 0,65 % KCy-Lösung + 0,65 Volt und in einer $\frac{M}{100}$ oder 0,065 % KCy-Lösung + 0,57 Volt. Bei Zink hat man unter denselben Umständen (wenn man für die $\frac{M}{1}$ KCy-Lösung die Zahlen für amalgamiertes Zink einsetzt) und bei der Annahme, dass das Zink das elektropositivere Metall ist, und man das Potential des Goldes abzieht, Differenzen von + 0,56, + 0,54 und + 0,50 Volt. Mit anderen Worten, diese Zahlen würden das Mass angeben, mit welchem in KCy-Lösungen von diesen Stärken das Zink sich zu lösen und das Gold niederzuschlagen bestrebt ist.

Gemäss diesen Zahlen scheint die Kraft, zu fallen, sieh sehr wohl auch bei verdünnten Lösungen zu erhalten. Wenn ein Niederschlagen des Goldes nicht eintritt, was bisweilen in verdünnten Lösungen geschieht, so scheint dies zweifellos von einem Ueberzug von Zink-Cyanid oder Zinkhydrat herzurühren,

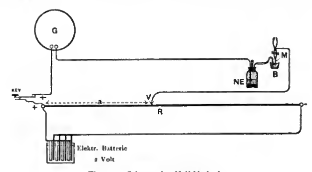


Fig. 44. Schema der Null-Methode.

der sich auf der Oberfläche des Zinks bildet und den Kontakt verhindert. Die Thatsache, dass die Anwendung einer geringen Menge von frischem Calciumcyanid oder Aetzkali in den Zinkgefässen wiederum eine Fällung hervorruft, scheint diese Erklärung zu begünstigen.

Die Null-Methode. Diese Methode ist in Fig. 44 im Umriss angedeutet. NE ist Ostwald's Normalelektrode. B ist die die Cyanidlösung enthaltende Zelle, in welche das zu untersuchende Metall taucht. Bei G befindet sich ein Galvanometer. R ist ein Widerstand, den ich bei meinen Versuchen in 10000 Teile geteilt habe. Eine Akkumulatorenbatterie von zwei Volt und die Kombinationszelle NE—B sind derartig verbunden, dass ihre beiden positiven Pole mit demselben Ende des eingeschalteten Widerstandes R verbunden ist. Der negative Pol der Batterie ist mit dem anderen Ende des Widerstandes R verbunden, so dass der ganze Strom der Batterie beständig durch R fliesst. Der letztere sollte genügend gross sein, um jede Erhitzung zu vermeiden und ein konstantes Potential zwischen den Enden von R zu erhalten. Das andere Ende der Kombination (der negative Pol) wird alsdann an dem Widerstande entlang geführt, bis eine gewisse Entfernung a erreicht ist, bei welcher die EMK von NE—B mit der EMK der Batterie für jenen durch a dargestellten Bruchteil von R im Gleichgewichte sich befindet. In diesem Falle tritt keine Abweichung des Galvanometers ein; an anderen Punkten wird das Galvanometer entweder nach rechts oder nach links abgelenkt, je nachdem zu viel oder zu wenig EMK zur Ausgleichung der NE—B vorhanden ist. Die EMK der Akkumulatorenbatterie

wird natürlich zuerst durch eine bei NE—B befindliche Latimer-Clark-Zelle kalibriert.

Diese Methode, die EMK einer Zelle zu bestimmen, wird verdientermassen als eine der zuverlässigsten betrachtet. Bei nicht polarisierenden Zellen lässt sie sicherlich nichts zu wünschen übrig. Denn es ist natürlich unmöglich, sofort das richtige Gleichgewicht zu treffen; und wenn die Verbindung nicht sofort am richtigen Punkte erfolgt, so wird die metallische Elektrode entweder eine positive oder eine negative Ladung aus der Akkumulatorenbatterie erhalten und ein genaues Ablesen wird dadurch unmöglich gemacht. Man muss die ganze in B befindliche Lösung auswechseln, bei M neue Elektroden einsetzen, die diffundierte Cyanidlösung aus NE entfernen u. s. w., bis diese Operationen vielleicht ein dutzendmal wiederholt worden sind. Wenn dies nicht geschieht, so sind die Resultate unzuverlässig. Mit der Deflektionsmethode können die Beobachtungen andererseits sehr rasch gemacht werden, und obgleich man leicht zu niedrige Ablesungen machen kann, wenn letztere nicht rasch erfolgen, selbst bei eingeschaltetem grossen Widerstand und einem genauen Spiegelgalvanometer, so scheint diese Methode doch für jene schnell polarisierenden Elektroden zuverlässig zu sein.

Wie ich bereits mitgeteilt habe und wie auch zuerst von Ostwald darauf hingewiesen wurde, können vollkommen übereinstimmende Resultate nur erzielt werden, wenn die Elektrode mit einem Medium umgeben ist, welches bereits mit seinen Ionen gesättigt ist.

(Fortsetzung folgt.)

VORLÄUFIGE ANZEIGE.

Da ich meine Versuche für einige Zeit unterbreche, teile ich vorläufig mit, dass das blaugraue offizinelle Eisenphosphat, mit schmelzendem Kaliumhydrat behandelt, ganz analoge Zersetzungsprodukte giebt, wie ich sie bei dem Ferrosulfat beobachtet habe (m. vergl. diese Ztschft. 1897, 5, S. 112 ff.). Es gelang mir auch bereits, die von mir beschriebene neue Substanz, Bythium, oder doch eine ihr sehr ähnliche, aus dem Phosphat abzuscheiden. Nähere Angaben bleiben vorbehalten.

Th. Gross.

REFERATE.

Ein Blei-Kadmium-Akkumulator. (l'Electricien 1900, S. 227.)

Dieser Akkumulator besteht aus einer positiven Oxyd-Platte und einer negativen, die mit einem leichten Kadiumniederschlag überzogen ist. — Bei der Konstruktion der positiven Elektrode ist das Hauptaugenmerk darauf gerichtet, ein

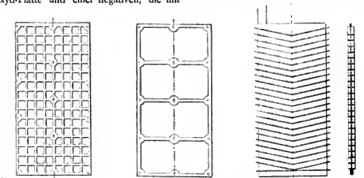


Fig. 45—47. Ein Kadmium-Akkumulator.

möglichst geringes Gewicht zu erzeugen. Sie besteht aus einem Gitter, auf dem ein Bleirahmen befestigt ist. Durch den gewöhnlichen Prozess, nach welchem die aktive Masse in das schwammige Bleihyperoxyd verwandelt wird, sammelt sich in dem Gitter eine schleimige Masse. Man erhält so eine sehr leichte Elektrode, welche keinen grossen Widerstand, besonders bei schnellen Entladungen, erzeugt.

Die negative Elektrode besteht aus einem Blatt aus isolierendem Material, gewöhnlich Celluloid, die vollständig mit einer Bleiplatte von 25 mm Dicke überdeckt wird. Auf diese Platte wird eine Reihe von Ringen gebracht, die ungefähr 10 mm breit und etwas länger als die Platte sind. Die Ringe sind 8 mm von einander entfernt und liegen schräg. Diese Ringe haben die Bestimmung, die Entwicklung der Gasblasen zu begünstigen, wie auch die kleinen Teilchen des Kadmiumniederschlags festzuhalten, die sich von der Platte loslösen konnten. Die Kanten der Platten bestreicht man mit Firnis,

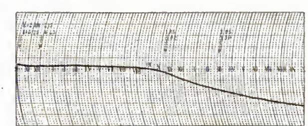


Fig. 48. Entladungskurve für 91,96 Ampèrestunden.

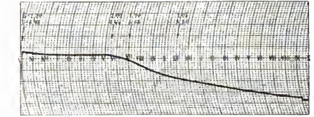


Fig. 49. Entladungskurve für 77,26 Ampèrestunden.

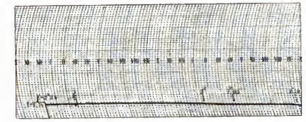


Fig. 50. Entladungskurve für 39,65 Ampèrestunden.

um hier einen Niederschlag des Kadmiums zu vermeiden.

Die so präparierte negative Platte wird durch die Elektrolyse in einer Lösung von Kadmiumsulfat wieder mit sehr feinkörnigem metallischem Kadmium bedeckt. Es sind auch Versuche gemacht worden, Kadmium auf Kohleplatten niederzuschlagen, welche ebensogute Resultate ergeben haben.

Während der Entladung verhält sich die positive Elektrode wie bei den Bleielementen, d. h. das Bleihyperoxyd wird reduziert. Bei der negativen dagegen löst sich das Kadmium, bildet Kadmiumsulfat und löst sich im Elelektrolyt. Bei der darauffolgenden Ladung wird die positive Platte oxydiert, und auf der negativen schlägt sich das bei der Zersetzung des Kadmiumsulfats freiwerdende Kadmium nieder.

Die Platten werden durch ein Celluloidblatt getrennt.

Es ist interessant, dass dieser Akkumulator sich verhält wie ein primäres Element und dass hier eine Verschmutzung durch unlösliche Sulfate nicht zu befürchten ist, wie bei Blei-Bleiakkumulatoren. In der That, während beim Blei-Bleielement das Blei der negativen Elektrode am Ende einer Entladung bestrebt ist, sich in Bleisulfat zu verwandeln, und die positive ihrerseits, bei Fortsetzung der Entladung, vollständig verschmutzt wird, kann beim Blei-Kadmiumelement die freie Schwefelsäure sich ruhig mit dem Metallniederschlag verbinden, da ja das resultierende Salz im Elektrolyt löslich ist; die Entladung des Elements kann daher soweit wie man will fortgesetzt werden, selbst bis zur vollständigen Lösung der negativen Platte. Die Potentialdifferenz sinkt nicht plötzlich, wie beim Blei-Bleielement, sondern allmählich.

Niederschläge von Metallen durch Elektrolyse aus nicht wässrigen Lösungen. Louis Kahlenberg. (Journal of Physical Chemistry, Mai 1900, S. 349.)

Eine Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um festzustellen, ob das Gesetz von Faraday auch für nichtwässrige Lösungen gilt, lieferten Resultate, die von allgemeinem Interesse sind, da hierüber bisher noch nichts bekannt gewesen ist.

Die allgemeine Anlage der Versuche war folgende: Eine bestimmte Menge wasserfreien Salzes wurde in einer bestimmten Menge eines konzentrierten Lösungsmittels gelöst. Die Lösung wurde dann der Elektrolyse unterworfen und zwar die Kathode aus Platin und die Anode aus demselben Metall, dessen Salz in der Lösung war. Die Potentialdifferenz wurde für jeden Fall bestimmt. Die Menge des Metallniederschlags wurde mit dem in einem Silbervoltameter, das in denselben Stromkreis geschaltet war, ausgeschiedenen Silber verglichen. Natürlich wurde auch die Stromstärke durch das Voltameter gemessen. In dem Voltameter wurde eine wässrige Lösung von Silbernitrat und zwar 1 : 7 verwandt. Die Temperatur betrug durchschnittlich 20° C.

Eine $\frac{n}{10}$ Lösung von Silbernitrat in Pyridin, $1\frac{1}{4}$ Stunde einem Strome von 2 Volt Spannung ausgesetzt und bei einer Oberfläche der Kathode von 15 qcm wurde ein Niederschlag von 0,3827 g Silber erhalten, während das Voltameter 0,5849 g lieferte.

Eine $\frac{n}{10}$-Lösung von Silbernitrat in Anilin wurde 5 Stunden dem Strome von 2 Volt Spannung ausgesetzt, die Kathodenoberfläche betrug 60 qcm. Das ausgeschiedene Silber betrug 0,1780 g, während das Voltameter 0,1788 g lieferte. Der Niederschlag war weiss, dick und fest.

Eine gesättigte Lösung von Silbernitrat in Quinalin wurde $5\frac{1}{4}$ Stunde der Elektrolyse ausgesetzt. Stromspannung 2 Volt, Kathodenoberfläche 60 qcm. Der Niederschlag wog 0,2452 g, der im Voltameter 0,2501 g.

Eine Lösung von Bleinitrat in Pyridin, 4,4335 g Salz in 50 cc bei 50° C. 5 Stunden und 17 Minuten einem Strome von 3 Volt ausgesetzt und bei einer Kathodenoberfläche von 15 qcm ergab 0,0732 g Blei. Das Silber im Voltameter ergab 0,0745 g, was 0,0714 g Blei entspricht.

Eine 14proz. Lösung von Antimontrichlorid in Methylalkohol wurde 1 Stunde lang einem Strome von 1,8 Volt ausgesetzt bei einer Kathodenoberfläche von 20 qcm. Das niedergeschlagene weisse Antimon wog 0,2239 g, während das Voltameter 0,6156 g ergab, was 0,2280 g Antimon entspricht.

Ausgenommen bei der Lösung von Bleinitrat in Pyridin wird im Voltameter immer etwas mehr Silber gefällt, als wie das Faraday'sche Gesetz genau angiebt. Die Silberniederschläge, aus Silbernitratlösungen in Pyridin, Benzonitril und Anilin hatten eine bräunliche Farbe, die erst nach einem Alkoholbade und Erhitzung verschwand.

Abgesehen von den geringen Abweichungen, haben die Versuche bewiesen, dass das Faraday-sche Gesetz auch für konzentrierte Lösungen Gültigkeit behält.

Von Mr. W. C. Sicker wurden Versuche angestellt, ob Silbernitrat aus einer Silbernitratlösung in Pyridin bei Verwendung von zwei Platin-Elektroden, ferner, ob festes Silber aus einer Lösung von Silbernitrat in Pyridin und Wasser vollständig gefällt werden kann.

Es wurden 50 ccm Lösung verwendet. Die Versuche ergaben, dass festes Silber vollständig ausgeschieden wird aus einer Silbernitratlösung in Pyridin; ferner dass Silber aus einer Silbernitratlösung in Pyridin und Wasser vollständig in dicker, weisser Form niedergeschlagen wird, unter der Voraussetzung, dass mindestens 2 Moleküle Pyridin für 1 Molekül Silbernitrat vorhanden sind.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Einrichtung an elektrolytischen Apparaten, welche die Benutzung des bei der Elektrolyse frei werdenden Wasserstoffes zur selbstthätigen Zirkulation der Lauge ermöglicht. — Max Haas in Aue i. S. und Felix Oettel in Radebeul b. Dresden. — D. R. P. 114739.

Der eigentliche elektrolytische Behälter *a* ist mit Oeffnungen *l* versehen und derart in einem Laugenbehälter *L* eingebaut, dass die Lauge des elektrolytischen Behälters durch den aufsteigenden Wasserstoff über die Kante des Behälters hinweg in den äusseren Behälter getrieben wird, aus welchem sie durch die

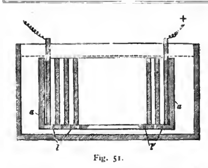


Fig. 51.

Bodenoffnungen des elektrolytischen Behälters wieder in diesen eintritt.

Galvanisches Element. — Carl Kaiser in Heidelberg. — D. R. P. 114740.

Die eine Zelle des zweizelligen Elements enthält eine Elektrode aus Kohle oder Braunstein und Eisenoxydhydrat als Depolarisator, die andere Zelle eine Kohlenelektrode und flüssige, gasförmige oder auch feste Kohlenwasserstoffe, die in einer alkalischen Flüssigkeit gelöst, absorbiert oder suspendiert sind. Das Eisenoxydhydrat kann in Eisenchlorid gelöst sein.

Herstellung negativer Elektroden für Stromsammler mit unveränderlichem Elektrolyt. — Ernst Waldemar Jungner in Stockholm. — D. R. P. 114905.

Die Elektrode wird aus Cadmiumoxyd hergestellt und eignet sich besonders als negative Polplatte für das durch Patent 110210 geschützte Primär- wie Sekundärelement mit unveränderlichem Elektrolyten. Das Cadmiumoxyd wird mit Wasser, dem eine kleine Menge Chlorammonium zugesetzt werden kann, aufgerührt und sodann auf ein Netz oder perforiertes Blech aus einem von Alkali nicht angreifbaren Metall ausgebreitet. Die Platte wird sodann getrocknet und in die Lösung eines Salzes eingesetzt, welches wie z. B. Chlorammonium mit Cadmiumoxyd eine aus basischen Cadmiumsalzen bestehende feste Masse zu bilden im stande ist. Nachdem die Elektrodenmasse hart geworden ist, wird die Platte als Kathode in ein Alkalibad eingesetzt und behufs Entziehung des Sauerstoffs und des Chlors der Elektrolyse unterworfen. Durch Einmischung von Eisen, Mangan, Kupfer oder Verbindungen dieser Metalle in die Cadmiumoxydmasse kann die Herstellung verbilligt werden.

Sammlerelektrode. — Accumulatoren- und Elektricitätswerke, A.-G. vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin. — D. R. P. 115006. (Zusatz zum Patente 104243).

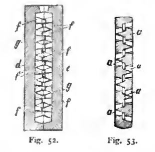


Fig. 52. Fig. 53.

An Stelle der in dem Hauptpatent benutzten dreieckigen Gebilde ist die Elektrode aus den dünnen Gebilden *a* zusammengesetzt. Auch hier zeigen die Spitzen sowohl zweier neben einander liegender, als auch zweier über einander liegender Gebilde abwechselnd nach entgegengesetzten Seiten. Die Elektroden werden in einer zweiteiligen Giessform hergestellt, deren Grundplatten *d e* mit zahnartig in einander greifenden Lappen *f* versehen sind. Ausschnitte *g* trennen die Lappen von einander. Die Lappen *f* je zweier auf einander folgender Reihen sind gegen einander versetzt.

Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern mit Metallskelett. — Rudolf Langhans in Berlin. — D. R. P. 115068.

Um das Skelett mit einem Ueberzug zu versehen, der geeignet ist zur Tränkung mit den Erdsalzlösungen und zur Hinterlassung eines festhaftenden Oxydüberzuges, wird eine hohen Widerstand bietende Lösung von Kohlehydraten oder Verbindungen derselben mit dem Glühkörperskelett als Anode und unter Verlegung der grösseren Stromdichte auf die Anode elektrolysiert. Als Elektrolyte dienen Lösungen von Cellulose oder anderen Kohlehydraten in Kupferoxydammoniak bezw. Nickeloxydulammoniak, ferner Lösungen von salpetersaurer Cellulose in Essigsäure oder von Kollodium in Aetheralkohol oder von essigsaurer Cellulose in Essigsäure mit Zusatz von Ameisensäure oder Ameisen- und Phosphorsäure.

ALLGEMEINES.

Stand der elektrotechnischen Industrie zu Berlin im Jahre 1900 nach dem Bericht der Aeltesten der Kaufmannschaft. Der Jahresbericht der Aeltesten der Kaufmannschaft bringt nachstehende Mitteilungen elektrotechnischer Firmen über den Stand der Industrie des verflossenen Jahres:

1. Die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft berichtet:

Ueber das erste Semester des verflossenen Jahres hinaus behauptete sich die günstige Entwickelung der elektrotechnischen Industrie, und lohnende Aufträge liefen bis dahin reichlich ein. Im letzten Drittel des Jahres schwächte sich indessen die geschäftliche Thätigkeit ab, das Tempo der rückläufigen Bewegung war aber mässig.

Da nun die übermächtig entwickelte Elektrotechnik auf den bisher von ihr bearbeiteten Gebieten mit Vorteil sich auf die Dauer kaum wird zu bethätigen vermögen, so erwächst ihr die Pflicht, an die Lösung neuer Aufgaben heranzutreten. Zur Erreichung dieses Zieles haben auch wir aussichtsvolle Versuche aufgenommen.

Unsere Fabriken zur Herstellung von Maschinen und Apparaten waren auch während des Jahres 1900 wiederum vollauf beschäftigt, so dass die vorliegenden Aufträge nur mit Hilfe von Ueberstunden bewältigt werden konnten.

In der Maschinenfabrik wurden im Berichtsjahre 20400 Dynamomaschinen und Motoren mit einer Gesamtleistung von 180000 KW., entsprechend ca. 245000 PS., hergestellt. Die Kleinmotorenfabrik, Schmiede- und Eisenkonstruktions-Werkstätten waren gleichfalls gut beschäftigt; die Arbeiten der letzteren haben indessen in neuerer Zeit etwas nachgelassen. Die Produktion der Apparatefabrik hat in diesem Jahre wiederum eine bedeutende Vermehrung erfahren, und die Zahl der wichtigeren, in derselben hergestellten Fabrikationsgegenstände, wie Bogenlampen, Messinstrumente, Elektrizitätszähler, beläuft sich auf viele Tausende.

Die angestrengte Thätigkeit in allen Betrieben führte einen so fühlbaren Mangel an Fabrikationsräumlichkeiten herbei, dass wir noch gegen Mitte des Jahres uns zur Errichtung von ausgedehnten, aber leichten Schuppen aus Eisenfachwerk entschliessen mussten.

Das Kabelwerk bot zwar in diesem Jahre Arbeitsgelegenheit in reichem Masse, die Fabrikationswerte überstiegen um ein bedeutendes das vorhergegangene Jahr, doch hatte ein scharfer Wettbewerb eine wesentliche Reduktion der Verkaufspreise zur Folge. Während die Preise der Metalle, von denen Kupfer und Blei für die Fabrikation am meisten in Betracht kommen, durchschnittlich in der vorjährigen Höhe sich bewegten, ging Gummi im Laufe der ersten Hälfte des Jahres allmählich zurück, um bis zur Mitte des zweiten Semesters wieder emporzuschnellen. Seitdem ist ein langsames, aber stetiges Fallen zu beobachten. Dagegen erfuhren und erfahren Textilstoffe und Harze teils infolge von Rohmaterial-Verteuerung, teils infolge von Kartellverbindungen immer noch eine wesentliche Preissteigerung.

In der Fabrikation elektrischer Kabel tritt der Schwachstrom durch die nicht länger aufzuschiebende Umwandlung oberirdischer Fernsprech- und Telegraphenlinien in unterirdische Kabel jetzt mehr und mehr in den Vordergrund, nachdem der Verbrauch von Starkstromkabeln durch die verringerte Bauthätigkeit der elektrotechnischen Industrie eine namhafte Einschränkung erfahren hat. Für sehr hohe Spannungen fangen zu diesem Zweck besonders konstruierte Kabel an, sich in Licht- und Kraftzentralen mit umfangreichen Leitungsnetzen mehr und mehr einzubürgern.

Grössere Bedeutung scheint auch in praktischer Beziehung die Funkentelegraphie zu erlangen, deren Pflege und Ausbildung wir uns seit geraumer Zeit zugewendet haben. Für unsere Marine wurde eine grössere Zahl vollständiger Stationen in Auftrag gegeben, mit denen u. a. die Ausrüstung sämtlicher Schiffe des ostasiatischen Geschwaders erfolgt ist, während weitere Ausrüstungen in Aussicht genommen sind. Besonders erwähnenswert sind die Versuche auf dem Gebiete der drahtlosen Mehrfachtelegraphie. Wir haben dieselben im Anschluss an die wissenschaftlichen Arbeiten des Herrn Geheimrats Professor Dr. Slaby unternommen, welcher am 22. Dezember v. J. in Anwesenheit Seiner Majestät des Kaisers einen Vortrag in unserem Sitzungssaale hierüber hielt.

In der Metallfabrikation hat Aluminium infolge der Billigkeit einen vorläufig allerdings noch bescheidenen Platz neben Kupfer als Stromleitungsmaterial errungen.

Auch die Produktion unserer Kohlenfaden-Glühlampe ist wesentlich gestiegen, und wenn im Verhältnis zu dieser auch die Fabrikation der Nernstlampen noch nicht ins Gewicht fällt, so ist die Zahl der Ablieferungen im zweiten Semester bereits recht erheblich. Wir haben nach erfolgreichen Versuchen in kleineren Städten mit Einführung dieser zusehends sich noch verbessernden Lampe in dem Wirkungsgebiete der Berliner Elektrizitäts-Werke begonnen und stellen dieselben einstweilen in verschiedenen Grössen und Lichtstärken von 25 bis 150 Kerzen her. Da der Bedarf unserer eigenen Beleuchtungsanlagen und Tochtergesellschaften aller Wahrscheinlichkeit nach erhebliche Ansprüche an die Produktion stellen wird, so muss der Zeitpunkt, zu dem wir die Lampen weitesten Kreisen zugänglich machen, späterer Entschliessung vorbehalten bleiben.

Die Zahl unserer Angestellten betrug Ende des Berichtsjahres mehr als 17000.

Der Export von elektrischen Maschinen, Apparaten und Installationsmaterialien hat an Ausdehnung gewonnen, und es ist Aussicht vorhanden, dass derselbe besonders infolge der Anerkennung, welche die deutsche Elektrotechnik auf der Pariser Weltausstellung gefunden hat, noch steigen wird. Bei der Ausfuhr kommen jetzt namentlich auch sehr grosse Dynamomaschinen in Betracht, und in letzter Zeit sind Bestellungen aus solchen Gegenden hier eingegangen, die bisher ihren Bedarf ausschliesslich in Amerika deckten. Aber trotz dieser Erfolge dürfen wir uns darüber nicht täuschen, dass wir den harten Kampf mit der handelspolitisch begünstigten amerikanischen Konkurrenz auf die Dauer nur aufnehmen können, wenn uns bei Abschliessung der neuen Verträge ähnliche Erleichterungen gewährt werden.

Von Elektrizitätswerken haben wir auch im verflossenen Jahre eine grosse Zahl neu erbaut und erweitert. Die Gesamtzahl der von uns ausgeführten Elektrizitätswerke, einschliesslich Kraftstationen für Strassenbahnen, beträgt 250 und ihre Leistung mehr als 320000 PS. Bei dem Bau elektrischer Zentral-Stationen wird der Umstand vielfach störend empfunden, dass den Elektrizitäts-Gesellschaften das Recht zur Beantragung des Enteignungsverfahrens nicht zuerkannt ist, obgleich der Bau elektrischer Zentralstationen ebenso im öffentlichen Interesse liegt und gemeinnützige Zwecke verfolgt wie andere Unternehmungen, welchen dieses Recht ohne weiteres zusteht.

Von Strassenbahnen unseres Systems befanden sich einschliesslich der Erweiterungsbauten 72 im Betrieb oder Bau. Die Gleislänge ist auf 1485 km, die Zahl der Wagen auf ca. 3800, die der Wagenmotoren auf mehr als 5000 gestiegen.

Auf der Pariser Weltausstellung waren wir durch unsere hauptsächlichsten Fabrikate in sechs Abteilungen vertreten, und jede derselben wurde mit dem Grand prix ausgezeichnet.

2. Bericht der Berliner Elektrizitätswerke: Im verflossenen Geschäftsjahr gelangten die sehr umfangreichen Bauten, welche in Gemässheit des mit der Stadtgemeinde Berlin geschlossenen Vertrages zur Versorgung wichtiger Gebiete mit Elektrizität erforderlich waren, zur Ausführung. Die Arbeiten wurden unter Zuhilfenahme der Nächte derart gefördert, dass sowohl die Primärzentralen, als auch die Unterstationen im grossen Ganzen bereits zum Herbst 1900 den Betrieb aufnehmen konnten. In den betreffenden Stadtbezirken steht nunmehr gleichfalls den Interessenten Elektrizität in beliebigen Mengen zur Verfügung; hiermit ist ein durch lange Verhandlungen mit den städtischen Körperschaften verursachter Missstand beseitigt, der für viele Gewerbetreibende und Hausbesitzer zu einer wirklichen Kalamität geworden war.

Bereits in dem letzten Bericht hatten wir darauf hingewiesen, dass die Errichtung neuer Dampfanlagen im Innern der Stadt mit mannigfachen Nachteilen und Unzuträglichkeiten verbunden sei, und dass man in den neuen Stadtbezirken deshalb zur Anlage von Unterstationen hätte schreiten müssen, denen statt des Dampfes hochgespannte Elektrizität als Betriebskraft aus unseren Zentralen an der Oberspree und am Südufer (auf dem

früher der Petroleum-Lagerhof-Gesellschaft gehörigen Gelände) zugeführt wird; diese Betriebskraft dient dort zur Umwandlung der Elektrizität in Ströme der Netzspannung. In beiden genannten Primäranlagen sind fünf Maschineneinheiten von je 4000 PS. im Betriebe, drei weitere in Montage, während die Leistung der von ihnen mit Elektrizität versorgten Maschinen and Akkumulatoren in den Unterstationen der Mariannenstrasse, Pallisadenstrasse, Voltastrasse und Königin Augustastrasse ca. 28000 PS. beträgt.

In unseren sämtlichen Stationen standen dem Betriebe am Ende des Jahres für die Stromversorgung gegen 100000 PS. in Maschinen und Akkumulatoren zur Verfügung.

Der vergrösserten Anlage entsprechend hat sich auch die Zahl der angeschlossenen Lampen und Motoren vermehrt, und es betrug der Anschluss, umgerechnet auf Lampen von 16 NK., 962460.

Die Stromerzeugung belief sich auf 76322513 Kilowattstunden und hat das Vorjahr mit 26836629 Kilowattstunden überflügelt, obgleich die oben bezeichneten, erst im Spätherbst fertiggestellten Anlagen nur kurze Zeit auf die Stromabgabe Einfluss üben. Nutzbar abgegeben wurden im Berichtsjahre, für welches die Ergebnisse vorliegen, 60624348 Kilowattstunden. Der weitaus grösste Stromverbrauch entfällt auf Strassenbahnen, welche 26527540 Kilowattstunden beansprucht haben und für welche 12600 PS. in Bereitschaft gehalten werden mussten. Auch der Motorenbetrieb hat eine wesentliche Steigerung wiederum erfahren; die hierfür abgegebene Energie von 20820611 Kilowattstunden überragt schon die für Beleuchtung gelieferte Elektrizität von 13276192 Kilowattstunden namhaft. Die Erkenntnis bricht sich immer mehr Bahn, dass die Entnahme von Elektrizität aus unseren Werken auch den grösseren Betrieben häufig wirtschaftliche Vorteile vor der Selbsterzeugung bietet. Trotz der nicht zu unterschätzenden regelmässigen Zunahme des Lichtabsatzes, welcher durch Einführung der Nernstlampe, wie wir glauben, noch gehoben werden wird, weil der sparsame Verbrauch das elektrische Licht auch Kreisen zugänglich macht, die aus ökonomischen Rücksichten auf dessen Vorzüge bisher verzichteten, verschärft sich das Missverhältnis von Licht und Kraft von Jahr zu Jahr, und die Voraussetzung, von der man bei Festsetzung des billigen Krafttarifes ausging, dass nämlich die Betriebskraft lediglich als Nebenprodukt betrachtet werden müsste, verliert allmählich jede Berechtigung.

Die Kohlennot und die mit ihr verbundene Preissteigerung übte auf die Betriebsergebnisse naturgemäss einen schädigenden Einfluss, welcher jedoch, wie wir hoffen, in nicht zu ferner Zeit überwunden sein wird; denn nachdem die Preise der englischen Kohle nahezu auf das Niveau vom Jahre 1899 wieder gesunken sind, werden auch die deutschen Gruben die Notierungen des Vorjahres auf die Dauer kaum aufrecht zu erhalten vermögen.

4. Die Firma Siemens & Halske Aktiengesellschaft teilt folgendes mit:

Das vergangene Jahr war gleich seinen Vorgängern für uns ein befriedigendes. Freilich hat die Geldknappheit im Laufe desselben eher zu- als abgenommen, auch war der Wettbewerb noch weiter im Steigen begriffen. Dennoch ist es uns bisher gelungen, teils durch Steigerung des Umsatzes, teils durch Verbesserung des inneren Betriebes einen befriedigenden Erfolg zu erzielen.

Die Steigerung des Umsatzes, von der wir in den früheren Jahren zu berichten hatten, hat sich auch im Jahre 1900 fortgesetzt und hält bisher (Anfang 1901) noch in mässigem Umfange an. Wir haben derselben seit 1896 durch grössere Neubauten Rechnung getragen, halten es aber nicht für wünschenswert, solche Vergrösserungen ins Ungemessene wachsen zu lassen, sind vielmehr bestrebt gewesen, den vermehrten Anforderungen durch intensivere Ausnutzung unserer Betriebsmittel gerecht zu werden. Die Neubauten sind zu einem gewissen Abschluss gelangt und werden vorläufig zur Ruhe kommen, wenn unsere neuen, bis auf einen Teil der inneren Einrichtungen fertigen Werkstätten für Lichtkohlenfabrikation und Eisenbahnsicherungswesen erst werden bezogen sein.

Im grossen und ganzen ist anzunehmen, dass die innere Ausgestaltung unserer neuen, bezw. neugeplanten Fabrikräume mit leistungsfähigen Maschinen, unter Adoptierung vorteilhafterer Fabrikationsmethoden, einen Fortschritt der Fabrikation im Quantum auf etwa das Anderthalbfache gegenüber früheren Jahren herbeigeführt hat.

Neben der Lage des Geldmarktes geboten uns allgemeine Vorsichtserwägungen, die eigenen Unternehmungen zu beschränken. An die Stelle dieser traten indessen vielfach Unternehmungen in fremder Regie, so dass 42 Elektrizitätszentralen im In- und Auslande teils vollendet, teils aus neu übertragen wurden, während 18 Bahnlinien teils umgewandelt, teils ausgebaut und zum Ausbau in Angriff genommen wurden, darunter die umfangreichen Linien der Bau- und Betriebsgesellschaft für städtische Strassenbahnen in Wien.

Die elektrische Kraftübertragung hat angefangen, die grossen Erwartungen, welche auf sie gesetzt wurden, zu rechtfertigen; sie hat insbesondere für Berg- und Hüttenwerke einen grossen Umfang angenommen und scheint bestimmt, auf die ganze Berg- und Hüttentechnik einen wesentlichen Einfluss auszuüben. Dieser Einfluss wird besonders dadurch gefördert, dass die Verwertung der Abfallgase mit Hilfe elektrischer Uebertragung gerade in der gegenwärtigen Zeit, wo die Ausnutzung aller Hilfsquellen ein unabweisbares Gebot der Oekonomie wird, steigenden Anklang findet.

Im Zusammenhang damit haben unsere vor etwa 7 Jahren an den Markt gebrachten Gesteinsbohrmaschinen mit elektrischem Antriebe sowohl im Auslande wie im Inlande an Verbreitung erheblich zugenommen. Insbesondere wurde auf einer Minette-Grube durch unsere Drehbohrmaschine die Möglichkeit dargethan, lange Aufschlussstrecken mit einer bisher nicht erreichten Schnelligkeit vorzutreiben; auch gestattete die Verwendung der elektrischen Kraftübertragung für Gesteinsbohrmaschinen die Ueberwindung von Entfernungen, für welche die früheren Methoden nicht ausreichten.

Fortschreitende Verbesserungen der Konstruktion bildeten einen Ausgleich gegenüber dem leichten Sinken der Marktlage; insbesondere gipfelte die Arbeit mehrerer Jahre in der Herstellung von Installationsmaterialien, welche sich bereits einen gewissen Vorrang auf dem Weltmarkt gesichert haben.

In der Kabelfabrikation haben neben den Starkstrom-, besonders Hochspannungskabeln, die Kabel für Telephonie jetzt diejenige Bedeutung erlangt, deren Eintreten man schon längere Zeit voraussehen konnte.

Auf dem Gebiete des Bahnwesens wurden Versuche mit einem elektrisch betriebenen Zuge auf der Wannseebahn in Angriff genommen und damit der elektrische Betrieb zum ersten Mal in Deutschland auf eine Vollbahn verpflanzt. Eine zweite Anwendung auf eine Vollbahn sind wir im Begriff, in Holland auszuführen.

Auf die von uns mitbegründete Studiengesellschaft für elektrische Schnellbahnen sei hier nur insofern verwiesen, als aus der Thätigkeit dieser Gesellschaft das Bestreben hervorgeht, durch Gewinnung neuer Objekte für die Zukunft vorzubauen.

Das System der unterirdischen Stromzuführung hat Dank dem Umstande, dass es sich im Winter 1899/1900 glänzend in Berlin bewährte, auch ausserhalb Berlins erheblich an Wertschätzung gewonnen.

Auf dem Gebiete des Schwachstroms erhielten wir neue Aufträge infolge wesentlicher Verbesserungen unserer Apparate. Insbesondere sei hier auf unser Vielfachschaltsystem für Telephoncentralen hingewiesen, welches von der Reichspostverwaltung im Amt 3 Berlin bereits eingeführt ist und im Amt 4 eingeführt wird.

Elektrische Schiffskommando- und Zeichenübertragungsapparate fanden steigende Beachtung, die sich in einer bedeutenden Anzahl von Aufträgen äusserte. Hier mag auch ein Steuerapparat nach einem neuen uns patentierten System angeführt werden, der zum ersten Mal gegen Ende des Jahres 1900 ausgeführt wurde.

Im Ganzen sind wir, wie aus Vorstehendem hervorgeht, bemüht gewesen, dem etwaigen Sinken der Konjunktur gegenüber durch erstklassige Technik und ökonomische Ausnutzung der technischen Hilfsmittel gerüstet zu sein. Wenn wir bisher nicht in der Lage waren, jenes Sinken an unserer eigenen Umschlagziffer zu konstatieren, so glauben wir, dies der Solidität unserer Arbeit und unserer geschäftlichen Beziehungen wenigstens zum Teil zurechnen zu dürfen; wir sehen darin einen Fingerzeig für die Zukunft.

4. Die **Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co.**, Nürnberg, die eine Zweigniederlassung in Treptow bei Berlin besitzt, berichtet:

Das Jahr 1900 kann, was unsere Branche anlangt, den vorhergehenden Jahren nicht als gleich günstig an die Seite gestellt werden. Die rückläufige Konjunktur in einzelnen Zweigen der Industrie, die internationale Geldknappheit, die ungünstige Börsenlage, endlich die hohen Kohlenpreise sind nicht ohne Einfluss auf die Gesamtentwicklung der elektrotechnischen Industrie geblieben, und es dürften besonders die kleineren Elektrizitätsfirmen die Einwirkung dieser ungünstigen Faktoren empfunden haben.

Unsere Fabrikationsthätigkeit hat im Berichtsjahre keine Verminderung erfahren. Die eingelaufenen Bestellungen hielten sich ungefähr auf der Höhe des Jahres 1899, der Verkauf in Maschinen und Umwandlern zeigt sogar eine Mehrung um ca. 14000 PS.

Einige Produktionsziffern geben wir nachstehend. An Messapparaten (Strom- und Spannungsmesser, sowie Elektrizitätszähler) wurden hergestellt 33200 gegen 30200 im Vorjahre, ferner 213 Scheinwerfer und Parabolspiegel gegen 205 im Vorjahre, 28700 Kilowatt Transformatoren gegen 15500 im Vorjahre. Die Zahl der erzeugten Bogenlampen ist ziemlich gleich geblieben. Die Zahl unserer Angestellten ist von 8000 auf 9909 gestiegen.

An grösseren Aufträgen sind uns u. a. zugefallen: Elektrische Centralen für Licht und Kraft in Athen, Worms, Giessen, Oberhausen, Pfungstadt, Straubing, Hummer, Kempten, Oelsnitz i. Erzg., Heilsberg, Kandel i. Pf., Apolda, Kirchberg i. S., Wiehl i. Rhld., Kappelrodeck, Bammenthal, Schönlanke, Unterminaus, Centrale Kykkelsrud bei Christiania, Erfurt, Gengenbach, Lindau, Meldorf, Nordhausen. Erweiterungen erfuhren die Anlagen in Breslau, Vizzola, Aachen, Nürnberg, Ulm, München, Hannover, Mainz, Barmen, Hamm, Königsberg, Köln, Cassel, Dresden, Würzburg, Bergamo, Palermo, Neuhaldensleben, Stuttgart, Barcelona, Bergen, Christiania.

Neue Bahnanlagen wurden von uns in Neapel ausgeführt, ferner eine Probestrecke in Amsterdam; für die Strassenbahn in Oporto lieferten wir Wagenausrüstungen. Erweiterungen der Bahnanlagen wurden vorgenommen in Turin, bei der Isartbalbahn, in Zwickau, Hohen-Schönhausen bei Berlin, Hamm, Königsberg, Mühlhausen, Oberstein-Idar, Türkheim, Würzburg, Augsburg-Haunstetten, bei den Bergischen Kleinbahnen, Ulm, Augsburg, Düsseldorf, Schandau, Nordhausen. Ausserdem lieferten wir eine Reihe von elektrotechnischen Anlagen, Krahnanlagen, Beleuchtungs- und Kraftverteilungsanlagen für Bahnhöfe, Anlagen für landwirtschaftliche sowie grossindustrielle Betriebe, endlich für Heer und Marine.

Die Löhne blieben etwa in gleicher Höhe mit dem Vorjahre. Von den für unsere Fabrikation in Betracht kommenden Rohmaterialien waren teurer:

Ruhr-Steinkohlen . . .	um ca.	25 pCt.
Böhmische Braunkohlen .	„ „	60 „
Garn	„ „	20 „
Glaswaren	„ „	5 „
Dagegen sind billiger geworden:		
Walzeisen	um ca.	30 pCt.
Dynamobleche	„ „	25 „
Schwarzbleche	„ „	30 „
Seide	„ „	10 „

Kupfer war, abgesehen von den verschiedenen Schwankungen im Laufe des Jahres 1900, im Dezember 1900 gegenüber den Notierungen im Januar 1900 ziemlich unverändert.

5. Die **»Union, Elektrizitäts-Gesellschaft«** berichtet:

Das verflossene Jahr hat die elektrotechnische Industrie, welche bis dahin eine unvergleichlich schnelle Entwicklung genommen hatte, in etwas ruhigere Bahnen gelenkt. Im allgemeinen ist der Grund hierfür in der durch politische Ereignisse noch gesteigerten Zurückhaltung des Geldmarktes zu suchen, der nach den stattgehabten aussergewöhnlichen Anspannungen einer Erholung und Konzentration der Kapitalkraft bedurfte.

Die eingetretene Versteifung des Geldmarktes hat auf die elektrotechnische Industrie insofern einen nachteiligen Einfluss ausgeübt, als die Möglichkeit zur Entrierung von Unternehmergeschäften, die eine finanzielle Mitwirkung erforderten, eingeschränkt wurde und die Realisierung grösserer Projekte dieser Art hinausgeschoben werden musste.

Wenn aber auch nach dieser Richtung hin das Geschäft sich nicht weiter ausdehnen konnte, so steht dem doch andererseits die erhebliche Verbrauchszunahme an elektrischen Artikeln, sowie der sich mehrende Bedarf für die Erweiterung bestehender Anlagen und die fortschreitende mannigfaltige Verwendung der Elektrizität gegenüber.

Mit welcher Schnelligkeit die elektrische Industrie in Deutschland bei Eroberung ihres Arbeitsfeldes insbesondere in den letzten 4 Jahren zu Werke gegangen ist, davon geben nachstehende Zahlen ein Bild:

	1. Okt. 1895	1. März 1900	Seit 1. März im Bau, bez. beschlossen
Anzahl d. betrieb. Elekt. Werke . .	180	652	122
„ „ angeschloss. Glühlampen .	602986	2623893	
„ „ angeschloss. Bogenlampen	15396	50070	
„ „ angeschloss. PS.	10254	106368	
Leistg. d. Masch. u. Acc. in K. W.	40471	230058	
	1. Aug. 1896	**1. Sept. 1900**	**Seit 1. Nov. im Bau, bez. beschlossen**
Anzahl d. elekt. betrieb. Strassen-Bahnen . .	47	128	28
„ „ Streckenlänge in km . . .	583	2868	821
„ „ Gleislänge in km	854	4254,8	1053
„ „ Motorwagen .	1571	5994	
Gesamtleistung d. f. d. elektr. Bahnen betr. verwend. Masch. in K. W.	18560	92498	

Es erscheint ganz natürlich, dass es in diesem Schritt nicht weitergehen konnte; indes sind die Aussichten für die Zukunft keineswegs so ungünstig geworden, dass sich direkte Absatzschwierigkeiten für die Erzeugnisse der elektrischen Industrie befürchten liessen. Die grosse Zahl der geschaffenen Anlagen bedingt infolge des Verschleisses der Materialien eine von Jahr zu Jahr fortschreitende Vermehrung des regulären Bedarfs an elektrischen Artikeln. Es hat sich dies auch schon in dem abgelaufenen Jahre wesentlich bemerkbar gemacht.

Das Bedürfnis für Neuanlagen von Centralen und Strassenbahnen wird zwar auf die Dauer nachlassen, jedoch dürfte die elektrische Industrie in dem Ausbau der bestehenden Anlagen dieser Art in Zukuft eine Quelle dauernder Thätigkeit finden. Was die Centralen für Licht und Kraft anbelangt, so gewinnen diese Betriebe von Jahr zu Jahr an Ausdehnung, da der Konsum an elektrischer Energie sich fortgesetzt steigert, wodurch fortwährend Neuinstallationen zwecks Erweiterung der bestehenden Einrichtungen notwendig werden.

Die bestehenden Strassenbahn-Gesellschaften haben ebenfalls durchweg eine gute Entwicklung aufzuweisen, was auch in Zukunft (bei gleichem Schritt mit den allgemeinen wirtschaftlichen Verhältnissen) der Fall sein dürfte, wodurch sie in die Lage kommen, den Verkehrsbedürfnissen in weitgehendster Weise durch Schaffung neuer Linien, selbst solcher, die eine weniger gute Frequenz aufzuweisen haben, die aber zur Arrondierung des Betriebsnetzes dienen oder bei der zukünftigen Entwicklung des Verkehrswesens eine wesentliche Rolle spielen, zu entsprechen. Letzteres gilt insbesondere mit Bezug auf den Vorortsverkehr, insofern er nicht über die Grenzen des Lokalverkehrs hinausgeht.

Nach den in jüngster Zeit sich geltend machenden Bestrebungen der Behörden, mit Rücksicht auf die in den Grossstädten zu Tage tretende Wohnungsnot der Arbeiterbevölkerung, neue, gesunde Wohnstätten in der Umgebung der Städte zu schaffen, gewinnt die Ausgestaltung des Vorortbahnverkehrs ganz besonders an Bedeutung.

Die »Union« hat hierauf schon seit langem ihr Augenmerk gelenkt und in ihrem Geschäftsbericht über den elektrischen Vollbahnbetrieb im allgemeinen und speziell mit Rücksicht auf den Vorortbahnbetrieb Bericht erstattet.

Wie schon oben erwähnt, hat die Elektrizität auf anderen Gebieten ebenfalls in der vielgestaltigsten Verwendung immer mehr Eingang gefunden; auch dies ist in dem Geschäftsbericht der Union zum Ausdruck gekommen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Union auch im abgelaufenen Geschäftsjahre im Auslande mit der Ausführung sehr bedeutender Anlagen beschäftigt gewesen ist und wiederum erhebliche Aufträge von ausländischen Gesellschaften hat. Hoffentlich führen die schwebenden Verhandlungen über die neu abzuschliessenden Handelsverträge zu einem günstigen Ergebnis, damit die deutsche elektrische Industrie auch fernerhin ihren Platz auf dem Weltmarkte behaupten kann.

6. Die Aktien-Gesellschaft Mix & Genest, Telephon- und Telegraphen-Werke, berichtet:

In dem letzten Geschäftsjahre ist gegenüber dem vorhergehenden eine sehr erhebliche Steigerung in der Zahl und Grösse der Aufträge eingetreten, so dass eine Vermehrung des Aktienkapitals um eine Million Mark notwendig wurde. An der Vermehrung des Geschäftsumfanges hatten das Privatgeschäft und die Aufträge für Behörden gleichen Anteil. Beträchtlich grösser als früher waren die Aufträge für die Reichspostverwaltung und auch der nach fast allen Ländern der Erde gehende Export von Schwachstrom-Erzeugnissen, zu dessen Mittelpunkt sich Berlin immer ausgesprochener entwickelt.

Der trotz der stetig zunehmenden Konkurrenz sehr vermehrte Absatz an Telephon-Apparaten ist in erster Linie auf rasche Einführung unserer Nah- und Fern-Mikrophone zurückzuführen. Zum Gebrauche auf den Staatsfernsprechlinien sind ungefähr 130000 Stück dieser Mikrophone in dem letzten Jahre durch die Reichspostverwaltung in Auftrag gegeben worden.

Bezüglich unserer Installationen ist hervorzuheben, dass eine sehr erhebliche Zahl von Stadtfernsprechvermittelungsämtern vorzugsweise mittleren Umfanges in Deutschland ausgeführt wurden und dass in Blitzableiter-, Rohrpost-, Telephon- und Signalanlagen weit grössere Aufträge als bisher (besonders fürs Ausland) vorgelegen haben. Als neuer Fabrikationszweig ist ausserdem die Herstellung von Beleuchtungsarmaturen für Starkstrom zu unserem bisherigem Geschäftsgebiete hinzugetreten.

Die andauernde Preissteigerung fast aller Roh-Materialien zu Beginn des Jahres machten eine Heraufsetzung der Notierungen für einen Teil der Fabrikate erforderlich; jedoch war es nicht möglich, angesichts der zunehmenden Konkurrenz, mit dem Steigen der Materialpreise gleichen Schritt zu halten.

Preisausschreiben des Deutschen Acetylenvereins. Es wird eine auf experimenteller Basis beruhende Kritik der jetzt gebräuchlichen (resp. »angewandten«) Prüfungsmethoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid verlangt. Bei dieser Untersuchung sollen sowohl alle einzelnen Arbeitsbedingungen als auch die sich hieraus für die analytische Praxis ergebenden Vorschriften ermittelt und festgestellt werden.

Für die Bestimmungen der Gasausbeute des Calciumcarbides sind die verschiedensten Vorschläge gemacht worden, sowohl in Bezug auf die Menge des zur Untersuchung anzuwendenden Carbides, als auch bezüglich der Menge des Zersetzungswassers und schliesslich hinsichtlich der Messung des Gasvolumens.

Alle diese Vorschläge haben bisher weder eingehende Prüfung durch andere gefunden, noch ist über ihre Brauchbarkeit von dritter Seite eingehend berichtet worden.

Es wird deshalb durch obige Preisaufgabe zu einer Untersuchung über alle bei der Bestimmung der Gasausbeute des Acetylens vorkommenden Verhältnisse aufgefordert.

Die Arbeit muss insbesondere folgende Punkte berücksichtigen:

1. Ist es statthaft, die eingesandte Probe zwecks Auswahl eines kleineren Musters für die Analyse noch zu zerkleinern und wie gross sind die dabei entstehenden Fehler? oder muss die ganze Probe vergast werden?
2. Zersetzung des Carbides und Konstruktion des Zersetzungsgefässes.
3. Messung des Gasvolumens und Feststellung der entwickelten Gasmengen.
4. Vorschläge für einen geeigneten Apparat nebst Angabe der Arbeitsvorschriften für die gesamte Carbidbestimmung.
5. Beleganalysen mit verschiedenen Carbidsorten, sowie Angaben der Genauigkeit der Analysen.

Es ist selbstverständlich, dass diejenige Methode die geeignetste sein wird und den Vorzug verdient, welche sich mit den im chemischen Laboratorium vorhandenen Hilfsmitteln begnügt, dass aber auch jedes andere Verfahren annehmbar ist, welches mit leicht beschaffbaren Spezialapparaten arbeitet.

Der ausgesetzte Preis beträgt 200 Mk. Als Ablieferungstermin für die Arbeiten wird der 1. Januar 1902 festgesetzt. Die für die etwaigen Versuche erforderlichen Carbidproben werden auf Wunsch unentgeltlich zur Verfügung gestellt. Bei etwaigen neuen

Apparaten sind Zeichnungen mit einzureichen. Die Ernennung der Preisrichter behält sich der Vorstand vor. Die Arbeiten sind anonym, mit einem Motto versehen, z. H. des Vorsitzenden, Prof. Dr. Dieffenbach-Darmstadt, einzureichen, an welchen auch Gesuche um Uebersendung von Carbidproben zu richten sind.

In einem, mit gleichem Motto versehenen, verschlossenen Couvert sind Name und Adresse des Verfassers anzugeben.

Die preisgekrönte Arbeit, sowie auch die anderen Arbeiten werden, soweit sie geeignet erscheinen, in der Vereinszeitschrift veröffentlicht und wird dafür ein Honorar von 10 Mk. pro Druckseite gewährt.

Darmstadt und Charlottenburg.

Der Vorsitzende des Vereins:
Dr. Dieffenbach.
Der Vorsitzende des Ausschusses:
Dr. Adolph Frank.

Ueber die gegenwärtige Lage der Elektrizitätsindustrie entwirft der »Dresd. Anz.« folgendes Bild: Von den industriellen Werten, die in letzter Zeit an der Börse in die Baissebewegung hineingezogen worden sind, standen in erster Reihe die elektrischen. In den letzten Tagen mochte es sogar den Eindruck, als wenn das Publikum anfinge, alles Vertrauen in diese neueste Industrie zu verlieren, nachdem sie kaum einen für Deutschland hochst ehrenvollen Siegeszug vollendet hatte. Diese Erscheinung fordert zu einer eingehenden Prüfung heraus, um festzustellen, ob es sich in diesem Falle um eine vorübergehende ökonomische Wellenbewegung handelt, wie sie für jede Industrie unausbleiblich ist, oder ob die elektrotechnischen Unternehmungen auf irrigen Voraussetzungen errichtet worden sind und für die Zukunft keine Existenzberechtigung in dem bisherigen Umfange nachweisen können. Um diese Frage zu beantworten, empfiehlt es sich zunächst, die Verhältnisse von Elektrizitäts-Gesellschaften zu analysieren, welche notorisch notleidend geworden, oder sogar schon zusammengebrochen sind. Bei dieser Analyse ergiebt sich nun die unumstössliche Thatsache, dass zunächst finanzielle Verwickelungen verhängnisvoll geworden sind, die auch jede andere Industrie über kurz oder lang hätten ruinieren müssen. Wenn irgend ein industrielles Unternehmen eine Anzahl von anderen Unternehmungen gründet, um auf diese Verpflichtungen und Lasten abzuwälzen und sie zum dienenden Werkzeuge zu machen, dabei aber einen grösseren finanziellen Anteil an diesen anderen Gesellschaften behält, und zwar, um sie in der Abhängigkeit zu erhalten und ausbeuten zu können, so entsteht ein circulus vitiosus, der notwendig zum schlimmen Ende führt. Am eklatantesten ist diese finanzielle Misswirtschaft bei dem Zusammenbruch der Firma Kummer in die Erscheinung getreten, aber auch bei einigen anderen Elektrizitäts-Gesellschaften lässt sich deren schwierige Lage auf dieselbe Ursache zurückführen. Man mache also nicht die Elektrizität für die grossen Verluste verantwortlich, welche bei einigen Gesellschaften lediglich auf schlechter Geschäftsführung und dem Unverstand in finanziellen Dingen basieren.

Die andere Frage, wie es mit der Lebensfähigkeit der elektrotechnischen Industrie im allgemeinen beschaffen sei, lässt sich nur an der Hand der Statistik, welche sich über die ganze Welt erstreckt, und nach Prüfung der Bedürfnisfrage beantworten, für welche die Wissenschaft ein wertvoller Führer ist. Man braucht sich nur auf den technischen Hochschulen für die Umwälzung zu orientieren, welche durch die Elektrotechnik sich in der ganzen Maschinenindustrie und der Mechanik überhaupt vollzogen hat, um zu der festen Ueberzeugung zu gelangen, dass die Elektrotechnik durchaus nicht an der Grenze des Greisenalters bereits steht, sondern erst die jugendliche Sturm- und Drangperiode durchmacht. Um so überwältigender wird diese Ueberzeugung, je mehr man von der Wahrnehmung durchdrungen wird, dass keine andere Industrie, vielleicht mit Ausnahme der Chemie, in so direkter und ständiger Berührung mit der reinen Wissenschaft steht, wie die elektrotechnische. Aus diesem Umstande erklärt es sich, dass fortwährend auf diesem Gebiete theoretische Probleme zur praktischen Lösung gelangen und den elektrischen Unternehmungen immer neue Erwerbszweige sich darbieten. Es giebt in der That kaum noch eine menschliche Einrichtung, bei der die Elektrizität nicht eine Rolle spielt, oder im Begriffe steht, Anwendung zu finden. Diesen Vorteil der Vielseitigkeit besitzt keine andere Industrie. Mögen es Hüttenwerke oder Schiffswerften, Brauereien oder Buchdruckereien, mögen es grosse Maschinenbauanstalten oder das kleine Gewerbe sein, überall ist die Elektrizität eingedrungen, überall hat sie Verbesserungen der Arbeitsmethoden erzielt, deren Nachahmung Allgemeingut werden wird und sicher der elektrischen Industrie auf lange Zeit eine gute Zukunft verspricht.

Man kann davon absehen, dass die grosse Zahl elektrischer Bahnen und die vielen Elektrizitätswerke für Licht und Kraft, die in den letzten zehn Jahren gebaut worden sind, eine solide dauernde Kundschaft für die elektrotechnischen Fabriken bilden werden; man braucht nur einen Blick auf die amerikanischen Verhältnisse zu werfen, um den Kleinmut abzuschütteln, der das deutsche Publikum erfasst zu haben scheint. Während man in Deutschland vielfach glaubt, einem endgiltigen Niedergang der elektrotechnischen Industrie gegenüberzustehen, zeigt Amerika, welches auf demselben Gebiete bisher schon vielmehr geleistet hatte als Europa, einen so ungeheuren Aufschwung, wie man selbst dort, im Lande der ökonomischen Ueberraschungen, für unmöglich gehalten hat. Auch in Amerika haben sich im Beginn des verflossenen Jahrzehnts grosse Elektrizitäts-Gesellschaften durch finanzielle Verwickelungen in eine Notlage gebracht. Durch Schaden klug gemacht, haben sich seitdem die amerikanischen Elektrizitäts-Gesellschaften fast ausschliesslich dem Fabrikationsgeschäft zugewandt, und gerade diese Thatsache ist der stärkste Beweis dafür, dass die elektrotechnische Industrie durchaus lebensfähig ist und in der gegenwärtigen allgemeinen Krisis viel weniger Anlass zur Beunruhigung bietet, als manche andere Industrie, deren Prosperität nur auf der Massenproduktion beruht oder deren Leistungen sich auf kleine Gebiete beschränken.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Zacharias, Joh., Ingenieur. **Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung, Verwendung und Betrieb.** Verlag von Hermann Costenoble in Jena, mit 294 Abbildungen. 22 Mark.

Der bekannte Verfasser hat den grössten Wert darauf gelegt, die Entwickelung des Akkumulators in konstruktiver Hinsicht an der Hand zahlreicher Abbildungen darzustellen und insbesondere der Konstruktion der Platten breitesten Raum zu gewähren. Völlig neu hinzugekommen ist die Untersuchung der Rohmaterialien für die Fabrikation. Das Werk enthält: Konstruktion

der Akkumulatoren; Materialkunde und Chemie; Herstellung der Akkumulatoren; Bau von Batterien und Apparaten.

Friedberg, Wilhelm, technischer Chemiker. **Die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege.** Eine Darstellung der Verarbeitung von Knochen auf alle aus denselben gewinnbaren Produkte, insbesondere Fett, Leim, Düngemittel, Phosphor und phosphorsaure Salze. Mit 81 Abbildungen. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Wien, A. Hartlebens Verlag. Preis 4 M. Eleg. gebdn. 4 M. 80 Pf.

Wie der Titel besagt, behandelt das in zweiter, vollständig neu bearbeiteter Auflage vorliegende Werk die Industrien, welche sich auf die Verwertung der Knochen auf chemischem Wege gründen. Das Hauptaugenmerk wurde bei der Abfassung darauf gerichtet, die einzelnen Verfahren so zu schildern, dass bei Ausführung derselben so viel als möglich alle sich ergebenden Produkte gewonnen und in solche Form gebracht werden, dass sie wertvolle Waren bilden. Alle Schilderungen sind in solcher Weise gehalten, dass der Leser aus ihnen mit Leichtigkeit zu ersehen im Stande ist, welche Fabrikationszweige er in seinen speziellen Verhältnissen mit Nutzen betreiben kann. Bei der Bearbeitung der vorliegenden zweiten Auflage dieses Werkes hat der Verfasser dem mechanischen Teile der Verwertung der Knochen durch die Einfügung der Beschreibung der wichtigsten neuen Maschinen eine sehr bedeutende Erweiterung zuteil werden lassen. Der rein chemische Teil wurde durch die Schilderung des Verfahrens der Phosphorbereitung auf chemischem Wege und durch einen Abschnitt über das Färben der Knochen erweitert. Das Werk enthält in seiner jetzigen Form die vollkommenste Schilderung der Verwertung der Knochen auf chemischem Wege.

Wedding, Professor Dr. H. Das Eisenhüttenwesen. Erläutert in acht Vorträgen. Mit 12 Figuren im Text. Geh. 90 Pf., geschmackvoll geh. M. 1,15. (»Aus Natur- und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 20. Bändchen.) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig.

In dem schmucken, mit guten Abbildungen versehenen Bändchen wird uns zunächst die Erzeugung des schmiedbaren Eisens bei Holzkohlenfeuerung geschildert und dann gezeigt, welche gewaltigen Aenderungen mit der Erfindung des Hochofenprozesses eintraten. Der Verfasser belehrt uns über die chemischen, physikalischen und geologischen Grundlagen derselben, über die Eisenerze und Brennstoffe, über die verschiedenen Eisenarten und ihre Benennungen, um dann die Erzeugung der verschiedenen Eisenarten und die dabei in Betracht kommenden Prozesse zu schildern, insbesondere auch die in unserer Zeit besonders wichtigen Formgebungsarbeiten und die Härtung. Der letzte Abschnitt ist dem schlimmsten Feind des Eisens, dem Roste, gewidmet.

Das inhaltreiche und dabei billige Bändchen können wir warm empfehlen.

Haefke, Dr. Hermann, Städtische und Fabrik-Abwässer. Ihre Natur, Schädlichkeit und Reinigung. Mit 80 Abbildungen. Wien, A. Hartlebens Verlag. Preis 8 M. Eleg. gebdn. 8 M. 80 Pf.

Die Frage der Beseitigung, beziehungsweise Reinigung der städtischen und Fabrik-Abwässer interessiert gegenwärtig weite Kreise; sie ist an vielen Orten eine geradezu brennende Frage geworden. Es sind deshalb neben den Sachverständigen vielfach Beamte und Privatpersonen gezwungen, zu dieser Frage Stellung zu nehmen. Die bisherige Fachlitteratur macht es im allgemeinen und ganz besonders den Nichtfachleuten recht schwer, sich die nötige Orientierung zur Bildung eines selbständigen Urteils zu verschaffen. Neben umfangreichen Quellenwerken bietet die Abwässerlitteratur eine grosse Zahl kleinerer Arbeiten und Aufsätze, welche teils als selbständige Schriften herausgegeben, teils in den bezüglichen Zeitschriften zerstreut veröffentlicht sind. Eine Schrift, welche in knapper Form möglichst alles Notwendige enthält, existierte aber bisher nicht.

Dem Verfasser ist es gelungen, mit dem vorliegenden äusserst reichhaltigen, sorgfältig bearbeiteten Buche diese Lücke auszufüllen, und verdient dasselbe als Arbeit eines vorzüglichen Praktikers durch seinen das ganze Gebiet erschöpfenden Inhalt bei allen, welche die Abwässerreinigung interessiert, freundliche Aufnahme.

Schnabel, Dr. Karl. Handbuch der Metallhüttenkunde. Berlin 1901, Verlag von Julius Springer. 2. Auflage, I. Bd. Mit 715 Abbildungen im Text. Preis 28 Mark.

Der Verfasser hat in dem vorliegenden ersten Bande seines gross angelegten Werkes die hüttenmännische Gewinnung des Kupfers, des Bleies, des Silbers und des Goldes dargestellt. Unseres Wissens dürfte hier überhaupt die ausführlichste Monographie über diesen Gegenstand vorliegen. Der Stoff ist in der Weise behandelt, dass zuerst für jedes der Metalle die physikalischen und chemischen Eigenschaften dargestellt sind, worauf sich die für die Gewinnung in Betracht kommenden Erze, eventl. auch die bei derselben in Betracht kommenden Reaktionen anschliessen. Die Gewinnung selbst ist in eingehendster Weise behandelt. Es sind sowohl die Apparate, die Oefen, wie auch die Hilfsmaschinen und die einzelnen Operationen aufs genaueste beschrieben. Zahlreiche Durchschnitts- und technische Zeichnungen mit genauer Angabe der Masse ermöglichen es dem Hüttenmann, sich über jeden einzelnen Punkt in diesem Werke Rat zu holen. Besonders ist hervorzuheben, dass auch die elektrochemischen Methoden eingehende Berücksichtigung finden. Es sind hier sowohl diejenigen des Inlandes und insbesondere die des Auslandes, wo ja die elektrochemische Verhüttung viel weiter vorgeschritten ist als bei uns, in Berücksichtigung gezogen. Das Werk ist in jeder Beziehung vorzüglich ausgestattet; es enthält nicht weniger als 715 Figuren im Text, und es sei jedem, der eine ausführliche Darstellung des Hüttenwesens benötigt, aufs wärmste empfohlen.

Das Licht und die Farben. Sechs Vorträge, gehalten im Volkshochschulverein München. Von Prof. Dr. L. Graetz. Mit 113 Abbild. Geh. M. 1.—, geschmackvoll geb. M. 1.25. (»Aus Natur und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 17. Bändchen.) Verlag von B. G. Teubner in Leipzig.

Ernährung und Volksnahrungsmittel. Sechs Vorträge, gehalten von Professor Dr. Johannes Frentzel. Mit 6 Abbildungen im Text und 2 Tafeln. Geh. 90 Pf., geschmackvoll geh. M. 1.15. (»Aus Natur und Geisteswelt.« Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen aus allen Gebieten des Wissens. 19. Bändchen.)

Vogel, Dr. E., Taschenbuch der Photographie. 8. und 9. Aufl., geb. M. 2,50. Berlin, Verlag von Gustav Schmidt (vorm. Robert Oppenheim).

Barbillon, L., Production et emploi des Courants alternatifs. (Scientia No. 11.) Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris.

Hadamard, J., La Série de Taylor, et son prolongement analytique. (Scientia No. 12.) Verlag von G. Carré und C. Naud, Paris.

GESCHÄFTLICHES.

Die **Deutsche Industrie-Gesellschaft** m. b. H., Berlin W. 30, Zietenstr. 18, stellt einen Zeittarifapparat für Elektrizitätszähler her, auf welchen wir hier aufmerksam machen. Derselbe ist eine Einrichtung, welche den Zweck hat, die Angaben eines Elektrizitätszählers bei gleichem Elektrizitätsverbrauch für beliebig zu wählende Tagesstunden automatisch im bestimmten Verhältnis zu verändern. Dazu wird in das Räderwerk des Zählers ein aus zwei Zahnrädern bestehendes Zwischengetriebe geschaltet, welches eine Tourenübersetzung in jedem beliebigen Verhältnis einführt, sodass sich die Zeiger des Zählers mit erhöhter oder verminderter Geschwindigkeit in den für den Sonderbedarf festgesetzten Stunden (z. B. 2 : 5 oder 3 : 1) drehen.

Die Deutsche Industrie-Gesellschaft fertigt den Apparat in drei Ausführungsformen; die erste Form bilden Tarifapparate, welche durch Ueber- oder Untersetzung, in jedem gewünschten Verhältnis die verbrauchten Kilowattstunden auf einer Zählwerksskala registrieren, damit dieselben zu einem Einheitspreise den Konsumenten berechnet werden können.

Die zweite Ausführungsform sind Tarifapparate, welche die verbrauchten Kilowattstunden auf zwei Zählwerksskalen dergestalt markieren, dass die während der höchsten Belastungszeit verbrauchten Kilowattstunden auf der einen Skala, und die während der übrigen Betriebszeit entnommene Energie auf der zweiten Zählwerksskala angezeigt werden. —

Die dritte Ausführung geschieht in der Weise, dass die Tarifapparate die innerhalb einer bestimmten Zeit verbrauchten Kilowattstunden gleichzeitig auf eine zweite Zählerskala übertragen, welche alsdann als Zuschlag oder Nachlass- zum Gesamtverbrauch verrechnet werden.

Endlich kann jeder Tarifapparat, gleichviel von welcher Ausführung, noch durch ein Uhrenzifferblatt mit Zeigerwerk kompletiert werden, welches direkt oder entfernt von demselben als stets sichtbare Kontrolle für den Gang des Apparates und auch als genau regulierte Normaluhr dient. Namentlich den Konsumenten der Landzentralen bezw. in Orten, wo Mangel an öffentlichen und sicher gehenden Uhren zu herrschen pflegt, dürfte diese Normaluhr eine sehr willkommene Beigabe sein! —

Durch Aufstellung von Zählern, welche mit dem vorstehend beschriebenen Tarifapparat verbunden sind, wird die Möglichkeit geboten, für diejenigen Tagesstunden, in welchen eine schwache Belastung der Zentralen stattfindet, einen ermässigten Tarif einzuführen, um dadurch die Elektrizität weiteren Kreisen zugänglich zu machen. Dass hier grosse betriebswirtschaftliche Vorteile thatsächlich erzielt werden, liegt auf der Hand, denn es werden dann Lichtkonsumenten, denen bisher infolge der hohen Preise für Lichtentnahme die Elektrizität zu teuer war, und infolge dessen einer anderen, billigeren Beleuchtungsart den Vorzug gaben, für das elektrische Licht gewonnen werden, wie z. B. Fabriken, grössere Restaurants, Cafés, Säle, Hotels, Kellereien und sonstige gewerbliche Betriebe (als Bäckereien), ferner diejenigen Kreise, welche Bedarf an elektrischer Energie nur während der Tagesstunden haben. —

Da der Tarifapparat den Nachweis führt, zu welchen Tageszeiten eine Stromentnahme aus dem Netz eines Elektrizitätswerkes stattgefunden hat, werden die Besitzer indirekter Anschlüsse die Ladungen ihrer Batterien nur z. Z. des niedrigen Tarifs entnehmen. Hierdurch wird die Stromentnahme gleichmässig auf alle Tagesstunden verteilt.

Der billigere Tarif wird dem Bau kleiner Zentralen seitens einzelner Konsumenten entgegen wirken.

Die Firma Telephon-Fabrik Aktiengesellschaft vorm. J. Berliner macht auf ihre neu erschienene Preisliste aufmerksam. Die Firma befasst sich nicht nur mit der Herstellung der normalen Telephontypen nebst Zubehör, sondern auch von Spezial-Apparaten für verschiedene Sonderzwecke, z. B. Hochspannungsstationen, Telephon-Apparate für den Sprechverkehr auf Telegraphenleitungen, Apparate für Gruben und Schiffe in ganz besonders geeigneter Ausführung u. s. w.

Interessenten erhalten die Preisliste gratis und frei zugesandt.

Der Behrend-Akkumulator. Als Stromquellen für die Elektromedizin und insbesondere für die Röntgen-Apparate kommen — abgesehen von den Fällen, wo direkter elektrischer Lichtanschluss gegeben ist — Primärelemente und Akkumulatoren in Betracht. Der Entwickelung und dem Fortschritt der Technik gemäss haben in letzter Zeit die Akkumulatoren die Primärelemente mehr und mehr verdrängt. Leider haben aber auch jene bisher noch allerlei Mängel gehabt. Mit Recht klagt man über die grosse Empfindlichkeit der Batterien gegen Stoss und Ueberanstrengung, über die rasche Abnahme der Kapazität, über das plötzliche Versagen infolge innerer unsichtbarer Störungen, über die Schwierigkeit des Transports, das Zerspringen der Glaszellen, das Spritzen oder Herausrinnen der Säure, über die häufigen Reparaturen und nicht zuletzt über die hohen Anschaffungskosten. Bekanntlich wird am schnellsten eine ausserordentliche Kapazität bei den Batterien entwickelt, bei denen die Säure am leichtesten in die Füllmasse der Elektrodenplatten eindringen kann; aber alle diese Batterien haben den grossen Fehler, dass die Füllmasse aus porösen Bleioxyden bezw. Bleischwamm, die nicht sehr fest mit dem Bleiträger verbunden ist, bei Stoss und Erschütterung herausfällt, dadurch einen Kurzschluss und damit die Unbrauchbarkeit der ganzen Batterie hervorrufen kann. Ohnehin wird ja schon, mag auch die grösste Sorgfalt angewendet werden, durch die regelmässige Benutzung der Apparate die Füllmasse immer poröser, es lösen sich fortwährend Teile los, die auf den Boden fallen und sich immer höher und höher dort anhäufen, bis der untere Teil der Platte erreicht und der Kurzschluss da ist. Jeder Arzt wird das bei seinen transportablen Batterien schon beobachtet haben.

Nach langen Versuchen ist es nun dem Elektrotechniker Behrend (Frankfurt a. M.) gelungen, einen neuen, aber schon bestens bewährten Akkumulator zu konstruieren, der eine wirklich erstaunliche Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit aufweist. Der Erfinder erkannte mit sicherem Blick, dass das einzig wirksame Mittel, die Füllmasse am Abbröckeln zu verhindern, der mechanische Druck sei und handelte demgemäss. Das Behrend'sche System hat eine vollkommene Aenderung des bisherigen Charakters der Zellen vorgenommen; bei den neuen Akkumulatoren wird die ganze Zelle zu einem festen Block gestaltet, den ein Glasgefäss oder ein solches aus Hartgummi umschliesst und ihm Halt verleiht. Das die aktive Masse festhaltende Material ist Glaspulver, dessen Korngrösse durch jahrelange Versuche festgestellt wurde und das den ganzen Akkumulator vollständig ausfüllt. In diesem Glaspulver, das die Säure gleich einem Schwamme aufsaugt, sind die Platten eingebettet. Jetzt aber kommt das Interessanteste: Rechts und links von der in der Mitte befindlichen positiven Platte sind die beiden negativen Platten eingebaut; sämtliche Platten stehen auf dem Boden der Zelle auf; zwischen ihnen befindet sich aber je eine Platte aus dem wohlbekannten Faser-

stoff Loofah. Dieser hat nun die Eigenschaft, sich zur Säure neutral zu verhalten und in ihr Jahre lang unbeschädigt stehen zu können; ausserdem quillt er in der Säure sofort stark auf und presst dadurch von allen Seiten das Glaspulver fest an die Platten. Alle vorerwähnten Missstände werden auf diese Weise vollkommen vermieden, und diese Akkumulatoren besitzen daher nicht nur eine ausserordentliche Lebensdauer, sondern weisen im Gebrauch nicht nur keine Abnahme, sondern sogar eine kleine Zunahme der Kapazität auf. Trotz der unvergleichlich höheren Brauchbarkeit und Leistungsfähigkeit, trotz der erhöhten Zuverlässigkeit und Sicherheit ist die neue Batterie nicht teurer als die sonstigen elektromedizinischen Akkumulatoren. Dabei ist die Behandlung die denkbar einfachste. Die bekannte Firma Friedrich Dessauer in Aschaffenburg hat die Behrend'schen Batterien, die in den meisten Staaten patentiert sind, für ihre Röntgen-Apparate zu eigen gemacht und ist in der Lage, nicht nur für ihre und andere Röntgen-Apparate, sondern auch für alle medizinischen Zwecke diese vorzüglichen Batterien zu liefern. Sie darf sich das Verdienst zusprechen, durch Einführung dieser Batterie eine wesentliche Beförderung der Anwendung der elektromedizinischen Apparate, insbesondere der Röntgen-Apparate, und damit einen grossen Fortschritt auf diesem Gebiete gebracht zu haben. Diese Batterien werden in verschiedenen Typen hergestellt, und erhalten Interessenten auf Anfragen bereitwilligst Auskunft, wie auch alle sonstigen Wünsche Berücksichtigung finden.

Selbstverständlich eignen sich die Behrend-Akkumulatoren auch zu allen anderen Zwecken sowohl transportabler, wie stationärer Natur, Kraftübertragung und Beleuchtung.

(»Elektrot. Rundschau«, Frankfurt a. M.)

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Anmeldungen.

Kl. 21h. K. 18943. Elektrischer Ofen mit beweglichen und hintereinander geschalteten Elektroden. — Charles Albert Keller, St. Ouen, Frankreich.

Kl. 48a. Sch. 15842. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. — Ehregott Schröder, Berlin.

Kl. 21h. A. 8332. Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron H. T. d'Arnould, Paris.

Kl. 21h. B. 27758. Negative Polelektrode für Zinksammler. Zus. z. Patent 96082. — Léger Bomol & Bisson, Borgès & Cie., Paris.

Kl. 21h. J. 5728. Sammlerelektrode, welche aus kleinen streifenartigen Teilelektroden besteht. — Victor Jeanty, Paris.

Kl. 21h. R. 14376. Nichtleitende, säurefeste Bestandteile für elektrische Sammler, wie Kästen, Zwischenwände, Leisten und Unterlegklötze. — Rheinische Gummi- und Celluloid-Fabrik, Neckarau-Mannheim.

Kl. 21f. V. 3957. Verfahren zur Herstellung von Carbidfäden aus Kohlefäden, die mit Metallsalzen getränkt sind. — W. L. Völker, London.

Kl. 48a. C. 6856. Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischen Wege. Zus. z. Patent 95081. — Elektrogravüre, G. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 21h. J. 5919. Verfahren zur Verbesserung der Stromerzeugung bei Erdelementen. — Emil Jahr, Berlin.

Kl. 12n. C. 8914. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Bleisuperoxyd. — Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Griesheim a. M.

Kl. 21b. B. 25639. Sammlerelektrode. — Carlo Bruno, Rom.

Kl. 21b. C. 7274. Galvanisches Element, bei welchem die stuhlförmige Kohlenelektrode am Boden und im Deckel des Elementgefässes festgestellt ist. — Wilhelm Erny, Halle a. S.

Kl. 21h. K. 18426. Elektrodenmasse für Stromsammler. — Reinhold Kneschke, Leipzig.

Kl. 21h. L. 12946. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. — V. Ludvigsen, Kopenhagen.

Kl. 21b. W. 16371. Zweipolige Sammlerelektrode. S. Lloyd Wiegand, Philadelphia.

Kl. 21f. R. 14135. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse in Wechselstrom-Dreileiteranlagen. Zus. z. Patent 130746. — Carl Raab, Kaiserslautern.

Kl. 48a. W. 16770. Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. — F. Walloch, Berlin.

Kl. 21g. K. 20577. Verfahren zum Isolieren von elektrotechnischen Zwecken dienenden Eisenblechen. — Hans Kamps, Menden i. W., Reg.-Bez. Arnsberg.

Kl. 40a. T. 6348. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. — Eduard Haag, Halensee bei Berlin.

Kl. 21g. R. 14512. Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. — Gebrüder Ruhstrat, Göttingen.

Kl. 21g. R. 14935. Elektrischer Flüssigkeitsunterbrecher. Zus. z. Anm. R. 14512. — Gebrüder Ruhstrat, Göttingen.

Kl. 21g. S. 14432. Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeits-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12q. F. 13040. Verfahren zur Herstellung von Azoxykörpern auf elektrolytischem Wege. — Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.

Kl. 12l. B. 23902. Verfahren zur Elektrolyse von Alkalisalzen. — Dr. Willy Bain, Berlin.

Kl. 12i. F. 12014. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. — Dr. Albert R. Frank, Charlottenburg.

Kl. 21h. B. 27569. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Friedrich Wilhelm Bühne, Freiburg.

Kl. 21f. M. 16809. Verfahren zur Anwärmung von Leuchtkörpern aus Leitern zweiter Klasse durch Funkenströme. — Oskar von Morstein, Berlin.

G. 14632. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittelst Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. — G. J. A. Griner, Paris.

Kl. 48a. C. 8923. Vorrichtung zum Hindurchführen zu galvanisirender Bleche durch ein elektrolytisches Bad mittelst eines endlosen Förderbandes. — Columbus, Elektrizitäts-Ges. m. b. H., Ludwigshafen a. Rh.

Kl. 12h. O. 3613. Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen. Zus. z. Pat. 99684. — J. F. L. Ortt, Haag.

Kl. 21g. S. 14483. Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 40a. M. 18413. Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Metallen, insbesondere Leichtmetallen auf nassem Wege. — Eduard Mies, Heidelberg.

Kl. 48a. B. 26602. Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung verschieden starker galvanischer Niederschläge auf demselben Gegenstand. — W. Y. Buek, Bristol, V. St. A.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 151294. Elektrode mit eingebauenen Vertiefungen zur Aufnahme von Quecksilber. — A. Schremmer, Neisse.

Kl. 21b. 151438. Trockenelement mit aufklappbarer Zink-Elektrode, wodurch der Braunstein-Einsatz bis zum gänzlichen Aufbrauch des Zinkes erneuert werden kann. — Hugo Zeuch, Memel.

Kl. 21b. 153014. Zinkelektrode für galvanische Elemente, bestehend aus einem Zinkcylinder mit darin angeordneter fester und poröser Amalgamschicht. — Wilhelm Erny, Halle.

Kl. 21c. 153153. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit zwei oder mehreren ein- und ausschaltbaren Unterbrechungsstellen. — Voltohm Elektrizitäts-Gesellschaft, Akt.-Ges., München.

Kl. 21b. 154124. Galvanische Batterie, bei der die einzelnen Zellen einen gemeinschaftlichen Gasabzugsraum haben. — Friedrich Eschenbach, Berlin.

Kl. 12h. 154491. Elektrolytischer Apparat, dessen Platinelektrode mittels einer Schraubeneinrichtung in ihrer Höhe verstellbar ist und dessen, die andere Elektrode bildender Flüssigkeitsbehälter durch eine Kühlschlange auf einer bestimmten Temperatur erhalten wird. — Heimann & Co., Oppeln.

Kl. 21h. 154743. Schmelzofen für Laboratoriumszwecke mit einem scharnierartig drehbaren herausnehmbaren Hafen oder Schmelztiegel und sich selbsttätig regulierenden und drehenden Elektroden. — Dr. August Voelker, Köln a. Rh.

Kl. 12l. 121931. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Soda oder Pottasche mit Hilfe des elektrischen Stromes. — G. Schollmeyer, Dessau.

Kl. 12l. 121973. Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. — H. A. Cohn, Paris und E. Geisenberger, Chêne Bourg, Schweiz.

Kl. 12q. 121899. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12q. 121900. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen; Zus. z. Pat. 121899. — Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Kl. 12q. 122046. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen; Zus. z. Pat. 116467. — Dr. W. Löb, Bonn.

Kl. 48a. 122072. Verfahren zum Ueberziehen von Zink, Stahl und dergl. Blechen und Körpern mit Kupfer oder Messing auf galvanischem Wege. — J. Popp, Nürnberg.

Kl. 21b. 122490. Positive Polelektrode für elektrische Sammler. — R. Goldstein, Berlin.

Kl. 21f. 122698. Verfahren zur Herstellung von Leuchtkörpern für Glühlampen aus Leitern zweiter Klasse. — W. Boehm, Berlin.

Kl. 48a. 122545. Verfahren zur Erzeugung leicht abhebbarer galvanischer Niederschläge. — L. Bourdillon, Marseille.

Kl. 48a. 122664. Verfahren zur Herstellung leitender Ueberzüge auf Nichtleitern für galvanoplastische Zwecke. — W. F. Krack, Pforzheim.

Erteilungen.

Kl. 12i. 121221. Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. — W. Engels, Essen a. d. Ruhr.

Kl. 21f. 121208. Verfahren zur Herstellung graphitierter Kohle; Zus. z. Pat. 116822. — Dr. F. Mayer, Kalk bei Köln und C. Pohl, Kassel.

Kl. 12d. 121286. Filterelement. — O. Fromme, Frankfurt a. M., Mainzerlandstr. 187/189.

Kl. 21b. 121340. Elektrischer Sammler mit dicht übereinander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. — P. Marino, Brüssel.

Kl. 21e. 121217. Schmelzsicherung. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21e. 121250. Schmelzsicherung. — Elektrizitäts-Aktien-Gesellschaft, Nürnberg.

Kl. 21e. 121365. Unverwechselbare Schmelzsicherung mit konzentrisch angeordneten Kontakten. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21h. 121225. Elektrischer Ofen. — Dr. W. Borchers, Aachen.

Kl. 12i. 121525. Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Dr. P. Schoop, Zürich.

Kl. 21a. 121527. Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — M. Hirschlaff, Berlin und J. Mücke, Berlin.

Kl. 21g. 121564. Verfahren und Vorrichtung zum Auffangen atmosphärischer Elektrizität. — A. Palenczar, Budapest.

Kl. 21g. 121812. Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — A. Nodon, Paris.

Kl. 48a. 121674. Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — C. Pataky, Berlin, Prinzenstr. 100.

Kl. 21b. 122880. Sammlerelektrode. — Dr. J. Myers, Hoorn, Holland.

Kl. 21f. 122910. Verfahren zur Regenerierung bräunlich gewordener Osmiumglühlampen. — Dr. C. Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21g. 123139. Elektrolytischer Stromunterbrecher. — W. A. Hirschmann, Berlin.

Kl. 48a. 123056. Verfahren zur Herstellung leicht abhebbarer metallischer Formen für galvanoplastische Niederschläge. — Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21b. Thermosäule. — Dr. L. Gottscho, Charlottenburg.

Kl. 21f. 123230. Verfahren zur Herstellung elektrischer Leucht-, Heiz- und Widerstandskörper; Zus. z. Pat. 122698. — W. Boehm, Berlin.

Kl. 21b. 121933. Galvanisches Element mit einer Kohlenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Elektrode. — E. Rosendorff, Berlin, An der Spandauerbrücke 12 und M. Löwner, Schöneberg.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 6. 1. September 1901.

DIE HERSTELLUNG VON GLAS AUF ELEKTRISCHEM WEGE.

Von *Dr. Bermbach.*

Die Idee, Glas mittels des elektrischen Stromes herzustellen, ist zuerst im Jahre 1881 der Firma S. Reich & Co. in Berlin patentiert worden. Es wirkt auf den Leser der betreffenden Patentschrift höchst überraschend, dass »die Hitze des Volta'schen Bogens« als Mittel, die Elektrizität in Wärme umzusetzen, zwar angegeben, bei der Beschreibung des Verfahrens aber nur von der Widerstandserhitzung gesprochen wird. Das in der Patentschrift gekennzeichnete Verfahren soll darin bestehen, dass das Glasgemenge durch die in einem aus Platindraht angefertigten gewölbten Sieb, welches das untere Ende einer Trichterröhre aus Chamotte verschliesst, erzeugte Joule'sche Wärme zur Schmelzung gebracht wird. Dass das Reich'sche Patent niemals praktische Verwendung gefunden hat, liegt auf der Hand.

Vor ungefähr einem Jahre hat sich in Köln eine Gesellschaft (Becker & Co.) gebildet, die sich mit der Verwertung der Patente für Glaserzeugung auf elektrischem Wege und der praktischen Ausarbeitung derselben befasst. Da es der Gesellschaft mittlerweile gelungen ist, auf den Prinzipien der Patente beruhende Schmelzöfen (Lichtbogenerhitzung) zu konstruieren, die allen Ansprüchen der Technik genügen, so dürfte ein näheres Eingehen auf die Herstellung von Glas auf elektrischem Wege am Platze sein.

Ehe wir das neue Verfahren beschreiben, wollen wir das bis jetzt übliche kurz kennzeichnen: das Gemenge, aus dem man Glas herstellt, der sogenannte Glassatz, hat je nach dem Zwecke, dem das fertige Produkt dienen soll, eine verschiedene Zusammensetzung. Für die folgenden Berechnungen wählen wir als Beispiel das Tafel-, Scheiben- oder Fensterglas, das man aus weissem Sand, Soda und Kalkstein gewinnen kann. Die chemische Formel für das betreffende Glas sei

$$Na_2Si_3O_7 + CaSi_3O_7.$$

Wir schliessen uns also der Ansicht an, dass Glas eine Lösung des einen Trisilikats in dem anderen sei.

Von den Verunreinigungen der Rohmaterialien sehen wir ab.

Die Reaktion, nach der der chemische Umsatz verläuft, dem man die Entstehung des Glases zu verdanken hat, kann durch die Gleichung dargestellt werden:

$$Na_2CO_3 + CaCO_3 + 6SiO_2$$
$$= (Na_2O + CO_2 + 3SiO_2) +$$
$$(CaO + CO_2 + 3SiO_2)$$
$$= Na_2Si_3O_7 + CaSi_3O_7 + 2CO_2.$$

Um also 100 kg Glas zu erhalten, haben wir, wenn wir von den Verlusten infolge der

Verdampfung der Soda*) absehen, zu mischen

21,92 kg Na_2CO_3 oder eine entsprechende Menge Na_2SO_4 + Kohlenzusatz,

20,82 kg $CaCO_3$,

75,94 kg SiO_2 und erhalten

118,68 kg Glassatz.

Wird der Glassatz in Thongefassen, den sogenannten Häfen, die an der Peripherie des Ofens aufgestellt werden (bei kleineren Oefen 4—8, bei grossen bis zu 16), eingeschmolzen, so nennt man den Glasofen Hafenofen; erfolgt aber die Schmelzung des Gemenges in grossen muldenartigen Vertiefungen der Herdsohle, so heisst der Ofen Wannenofen. Von der direkten (Rost-) Feuerung kommt man immer mehr ab und wendet sich der Gasfeuerung zu.

Bei der direkten Feuerung kann man so hohe Temperaturen wie bei der Gasfeuerung nicht erzielen. Denn bei ersterer strömt ein zwei- bis dreimal so grosses Quantum Luft zu der verbrennenden Kohle, wie für die chemischen Prozesse erforderlich ist, so dass also die bei der Verbrennung frei werdende Wärme einer relativ grossen Gasmenge mitgeteilt wird, während man bei letzterer die Luftzufuhr zu den Heizgasen leicht so regulieren kann, dass die zur Verbrennung nötige Luftmenge nur um ca. 10°/₀ der theoretischen überschritten wird.

Die Gasfeuerung ist entweder eine regenerative oder eine rekuperative. Diese beiden Feuerungsmethoden unterscheiden sich von einander durch die Art, wie man die zur Verbrennung nötige atmosphärische Luft, vielfach auch die Generatorgase, vorwärmt.

Bei der regenerativen Gasfeuerung sind zwei Kammern, die sogenannten Regeneratoren, wenn möglich unter dem Glasofen, sonst neben demselben, angebracht. Der Kürze wegen mögen sie als rechte und linke Kammer bezeichnet werden. Die aus dem Schmelzofen abziehenden heissen Verbrennungsgase werden durch die rechte Kammer geleitet, geben dort einen Teil ihrer Wärme an gitterförmig aufgestellte feuerfeste Steine (Wärmesammler) ab und gelangen nach dem Schornstein. Ist die rechte Kammer genügend stark erhitzt (nach etwa ½ Stunde), so sperrt man durch Drehung einer Klappe der Flamme den Weg ab und leitet sie durch den linken Generator. Während letzterer erhitzt wird, strömt die für den Verbrennungsprozess der Generatorgase nötige atmosphärische Luft durch den rechten heissen Generator und nimmt dort Wärme auf. Der rechte Generator kühlt sich also ab. Ist die Abkühlung bis zu einem gewissen Punkte fortgeschritten, so versperrt man der Luft den Weg durch die rechte Kammer und lässt sie durch den mittlerweile genügend stark erhitzten linken Regenerator strömen. Sollen auch die Heizgase vorgewärmt werden, so ordnet man zwei Paare Regeneratoren an, von denen abwechselnd das eine und dann das andere Paar durch die abziehenden Verbrennungsprodukte erwärmt wird. In dem einen Regenerator eines jeden Paares wird die Luft, in dem anderen das Generatorgas erhitzt.

Die Gasfeuerung ist rekuperativ, wenn in demselben Raume, dem Rekuperator, gleichzeitig Wärmeabgabe seitens der Verbrennungsprodukte und Wärmeaufnahme seitens der Luft erfolgt. Um dies zu erreichen, leitet man die Flamme aus dem Glasofen in eine Reihe von Kanalen, die von Röhren durchsetzt werden. Die Röhrenwandungen werden stark erhitzt und geben Wärme an die durch die Röhren fliessende Luft ab.

Die Siemens'schen Regeneratoren-Oefen sollen nach den Berechnungen von Siemens einen Nutzeffekt von 42°/₀, die Flammöfen einen solchen von 18°/₀ haben*).

Der Schmelzprozess zerfällt in zwei Perioden; während der ersten Periode, dem Gemengeschmelzen, wirkt wahrscheinlich nur das Alkali auf die Kieselsäure ein. Ehe die Vereinigung des Alkalis mit der Kieselsäure erfolgt, geht es in den flüssigen Aggregatzustand über und nimmt dann aus der Wand des Hafens Kieselsäure und Thonerde auf, wirkt also zerstörend auf die Schmelzgefässe. Der Schmelzprozess schreitet von der Hafenwand nach dem Innern hin fort. Da das flussige Glas ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so dauert es lange, bis der innere, in der geschmolzenen Masse schwimmende Kern flüssig wird (5—7 Stunden).

Das flussige Glas füllt, da es ein kleineres Volumen hat als der Glassatz, etwa drei Viertel des Hafens an. Um den Hafen ganz zu fullen, legt man eine neue Menge Satz ein und wiederholt, nachdem die neue Einlage geschmolzen ist, das Einlegen eventl. noch ein- bis zweimal. Das Gemengeschmelzen dauert im ganzen 8 bis 10 Stunden.

*) Nach den Untersuchungen von Jaeckel und Benrath ist die Verflüchtigung der Alkalien, wenn der Glassatz richtig zusammengesetzt ist, gering. Siehe Muspratt's Chemie. 4. Aufl. p. 1455.

*) Siehe Muspratt's Chemie. 4. Aufl. p. 1471.

Die flüssige Masse enthält jetzt noch kleine Sandkörnchen und zahlreiche Gasblasen (CO_2). Während des **Lauterschmelzens** steigert man die Ofentemperatur bis zur höchsten erreichbaren Grenze. Die Gasentwicklung wird äusserst lebhaft, wahrscheinlich, weil der kohlensaure Kalk, der vorher nur in Lösung gegangen war, erst bei der gesteigerten Temperatur mit der Kieselsäure reagiert. Nach ungefähr 24 Stunden ist das Glas blank.

Nach Dr. Tscheuschner beträgt der **Aufwand an Steinkohlen** für 1 kg fertiges Glas

bei Hafenöfen { direkte Feuerung 3—4 kg; Gasfeuerung 1,5—2,8 kg

bei Wannenöfen 0,5—0,9 kg.

Es ist jedoch zu bemerken, dass Wannenofen für die Fabrikation besserer Glassorten nicht geeignet sind, weil eine vollkommene Läuterung des Glases nicht erzielt werden kann.

Damit wir uns ein Urteil über die Ausnutzung der Wärme bei dem jetzigen Verfahren und zugleich ein Urteil über die Menge elektrischer Energie bilden können, die für die Herstellung von 1 kg Glas aufgewendet werden muss, wollen wir die **thermochemische Bilanz** des Glases aufstellen. Obschon die in unserer Gleichung (1) ausgedrückten Vorgänge nicht alle bei der höchsten Temperatur, bis zu der man das Gemenge erhitzen muss, sich abspielen, so wollen wir dennoch der Einfachheit halber annehmen, dass alle Reaktionen bei derselben Temperatur erfolgten. Dieselbe betrage 1300°.

Die spezifischen Wärmen unserer Substanzen werden im Chemiker-Kalender wie folgt angegeben:

$$Na_2CO_3 - 0{,}2728$$
$$CaCO_3 - 0{,}206$$
$$SiO_2 - 0{,}19$$

Zur Erwärmung des Glassatzes sind also erforderlich:

$$Na_2CO_3: 21{,}92 \cdot 0{,}2728 \cdot 1300 \text{ Cal} = 7779{,}46 \text{ Cal.}$$
$$CaCO_3: 20{,}82 \cdot 0{,}206 \cdot 1300 \text{ »} = 5575{,}57 \text{ »}$$
$$SiO_2: 75{,}94 \cdot 0{,}19 \cdot 1300 \text{ »} = 18757{,}18 \text{ »}$$
$$\text{Sa: } 32112{,}21 \text{ »}$$

Da die spezifische Wärme mit der Temperatur steigt, so wollen wir die ermittelte Zahl um 50% erhöhen und demnach statt 32112,2 die Zahl 48168 in Rechnung setzen.

Da die Bildungswärme des Prozesses

$$Na_2O + CO_2 = \underset{106\text{ g}}{Na_2CO_3}$$

gleich 75,8 Cal. und des Vorganges

$$CaO + CO_2 = \underset{100\text{ g}}{CaCO_3}$$

den Wert 43,4 Cal. hat, so sind zur Zerlegung von

21,92 kg Na_2CO_3 in Na_2O und CO_2

$$\frac{75{,}8 \cdot 1000 \cdot 21{,}92}{106} \text{ Cal.} = 15675 \text{ Cal.}$$

und zur Zerlegung von

20,82 kg $CaCO_3$ in CaO und CO_2

$$\frac{43{,}4 \cdot 1000 \cdot 20{,}84}{100} \text{ Cal.} = 9044{,}5 \text{ Cal.}$$

erforderlich.

Nicht berücksichtigt ist bis jetzt die latente Schmelzwärme der Soda, ferner die Wärmetönung der Prozesse

$$Na_2O + 3SiO_2 = Na_2Si_3O_7 \text{ und}$$
$$CaO + 3SiO_2 = CaSi_3O_7.$$

Weder über die erstere noch über letztere finden sich Angaben. Da es uns nur darauf ankommt, eine obere Grenze zu ermitteln, so wollen wir die Verflüssigungswärme der Soda gleich der Schmelzwärme des Wassers setzen (79,2)*). Wir haben dann unser eben gefundenes Resultat noch um 1742 Cal. zu erhöhen. Die beiden durch unsere vorigen Gleichungen ausgedrückten chemischen Reaktionen verlaufen jedenfalls exothermisch, wir dürfen daher mit Rücksicht auf das Ziel, das wir im Auge haben, die betreffenden Bildungswärmen vernachlässigen. Wir gelangen so zu dem Resultate, dass für die Herstellung von 1 kg Glas höchstens 746,3 Cal. erforderlich sind.

Ausser dieser Wärme muss man aber noch Wärme zufuhren, um die Gasblasen (CO_2) zu entfernen. Denkt man sich 1 kg der flüssigen Masse einmal in einem hohen Tiegel und ein anderes Mal in einer flachen Schale der Einwirkung der Wärme ausgesetzt, so wird man das angedeutete Ziel im zweiten Falle bei einem geringeren Aufwand an Wärme erreichen, als im ersten Falle. Da ferner ein langsames Fliessen des Glases beschleunigend auf das Entweichen der Gasblasen wirkt, so ist eine ideale Einrichtung in dieser Hinsicht eine solche, bei der das flüssige Glas in dünner Schicht über eine

*) Die latente Schmelzwärme der Soda — wahrscheinlich auch der anderen im Glassatz enthaltenen Substanzen — spielt bei unserer Berechnung nur eine untergeordnete Rolle.

genügend temperierte Treppe fliesst und sich in flachen geheizten Behältern sammelt. Wie wir später sehen werden, haben wir eine derartige Einrichtung bei den Becker'schen elektrischen Glasöfen vor uns.

Betrachten wir jetzt die Wärmeausnutzung bei Hafenöfen. Aus technischen Gründen ist man gezwungen, den Hafen eine grössere Höhe zu geben und die Hafenwandung besonders in der Nähe des Bodens stark zu machen. Die Wandstärke beträgt unten etwa $^1/_{12}$ und oben ca. $^1/_{00}$ des oberen Durchmessers. Da es für die folgenden Betrachtungen unwesentlich ist, wann sich die chemischen Reaktionen abspielen, so wollen wir annehmen, dass sich während der Periode »Gemengeschmelzen« alle Reaktionen vollziehen. Das Gemengeschmelzen dauert lange Zeit (10—11 Stunden), weil die für die Temperaturerhöhung des Glassatzes, den Schmelzprozess und den chemischen Umsatz erforderliche Wärme wegen des schlechten Wärmeleitungsvermögens der Hafensubstanz (Thon) und der Masse im festen und flüssigen Zustande nur langsam in das Innere eindringen kann. Während des Lauterschmelzens findet, von den Wärmeverlusten infolge der Strahlung abgesehen, ein Wärmeverbrauch nur insofern statt, als das Glas, damit es dünnflüssiger wird, auf eine höhere Temperatur gebracht werden muss. Befände sich also der Hafen während Lauterschmelzens in einer für die Wärme undurchdringlichen Hülle, so wäre der Wärmeverbrauch für diesen Prozess nur gering. Vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet, dürften daher 1000 Cal. für die Herstellung von 1 kg blasenfreien Glases vollauf genügen.

Weil die beiden Perioden aus dem angeführten Grunde eine so grosse Zeitdauer haben (je ca. 10 Stunden), und man die eine grosse äussere Oberfläche besitzende Ofenwand gegen seinen Willen auf einer hohen Temperatur erhalten muss, so sind die gesamten Wärmeverluste infolge der Wärmestrahlung enorm gross. Dieses erfährt man an seinem eigenen Leibe, wenn man eine Glashütte betritt. Da fast die ganze während des Lauterschmelzens im Ofen erzeugte Wärme als verlorene zu betrachten ist, so glaube ich nicht zu hoch zu greifen, wenn ich die durch die Wärmestrahlung bedingten Verluste von 60—70 % der im Ofen erzeugten annehme.

Prüfen wir jetzt, inwieweit unsere Schlüsse durch die Erfahrungsthatsachen bestätigt werden. Wenn man aus Kohle Generatorgas erzeugt und das erhaltene Gasgemenge verbrennt, so erhält man etwa 80 % der bei direkter Verbrennung der Kohle frei werden den Wärme wieder. Ferner soll nach Siemens' Berechnungen ein Regenerativofen einen Wirkungsgrad von 42 % haben, d. h. von 100 theoretischen Wärmeeinheiten kommen 42 dem Ofen zu gute (entweichen nicht mit den Verbrennungsgasen): Nehmen wir nun an, dass 65 % der im Ofen verbleibenden Wärme (im eben angedeuteten Sinne) während der ganzen Herstellungsdauer des Glases von der äusseren Ofenwand ausgestrahlt werden, und dass bei den Hafenöfen mit Gasfeuerung der Kohlenverbrauch pro 1 kg fertiges Glas 1,5 kg beträgt, so ergiebt sich, dass für die Herstellung von 1 kg Glas nötig sind $0{,}8 \cdot 0{,}42 \cdot 0{,}35 \cdot 1{,}5 \cdot 7500$ Cal.*) = 1323 Cal. Wir gelangen also auf dem neuen Wege zu neuem Resultate, das unserem auf theoretischem Wege abgeleiteten nahe kommt. Dass bei Wannenofenbetrieb der Kohlenverbrauch ein ungefähr dreimal kleinerer, der gesamte Nutzeffekt also etwa dreimal grösser als bei Hafenöfen ist, findet darin seine Erklärung, dass die Wärme dem Gemenge direkt (ohne Vermittelung einer Thonwand) zugeführt und die Schicht des zu schmelzenden Glassatzes eine geringere Höhe hat.

Bei dem Verfahren, Glas auf elektrischem Wege herzustellen — nach den F. H. Becker erteilten Patenten — wird die im elektrischen Lichtbogen erzeugte Wärme dem Glassatz direkt zugeführt, indem man den Lichtbogen auf das Gemenge einwirken lässt. Daher erzielt man bei diesem Verfahren einen sehr hohen Wirkungsgrad, der nach den Erfahrungen, die man bei der Carbidfabrikation gemacht hat, bei zweckmässiger Ofenkonstruktion 75—80 % erreichen kann. Setzen wir also für den Wärmeverbrauch, bezogen auf 1 kg flüssigen, aber noch nicht blasenfreien Glases, 750 grosse Wärmeeinheiten in Rechnung, so müssen wir bei 75 % Wirkungsgrad 1000 Cal. mit Hülfe des elektrischen Lichtbogens erzeugen. Da

$$1 \text{ Wattstunde} = \frac{0{,}24 \cdot 3600}{1000} \text{ Cal.} = 0{,}864 \text{ Cal.},$$

so müssen 1000 : 0,864 d. h. rund 1160 Wattstunden im elektrischen Lichtbogen in Wärme umgesetzt werden. Da aber wegen der hohen Temperatur der Lichtbogengase, die nach Violle 3500° C betragen soll, ein kleiner Teil der Alkalien verdampft, so ist die ermittelte elektrische Energie um etwa 10 % zu erhöhen, so dass wir mit 1320 Wattstunden zu rechnen haben.

*) Der Heizwert von 1 kg Kohle ist zu 7500 Cal. angenommen.

Grosse Dampfmaschinen verbrauchen bei 8 facher Verdampfung pro effektive Pferdekraftstunde soviel Dampf, wie man aus etwa

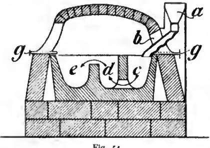


Fig. 54.

0,8 kg Kohle gewinnt (s. Kalender für Elektrochemiker). Legen wir also der Berechnung einen Wirkungsgrad der Dynamomaschine von 30% zu grunde und einen Verlust in der Leitung von 3%, so gelangen wir zu dem Resultate, dass für die Herstellung von 1 kg Glas 1,5 kg Kohle ausreichen.

Um das erhaltene flüssige Glas zu läutern, bedarf es noch eines gewissen Aufwandes von Wärme, die man mittels direkter oder Gasfeuerung erzeugen kann. Da diese Wärmemenge aus Gründen, die wir schon dargelegt haben, klein ist, und die Ausnutzung der Heizmaterialien bei den elektrischen Glasöfen eine sehr ökonomische ist, so glauben wir der Ansicht Ausdruck geben zu dürfen, dass das neue Verfahren, selbst wenn wir, von seinen anderen Vorzügen ganz absehen, auch dann mit dem jetzigen Hafenofensystem in Konkurrenz treten kann, wenn der motorische Teil der elektrischen Anlage in einer Dampfmaschine besteht.

Das Verfahren, Glas auf elektrischem Wege herzustellen, wird, wie es in der ersten Patentschrift heisst, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohstoffe in ununterbrochenem Arbeitsgange auf einem Herde durch den elektrischen Lichtbogen geschmolzen werden

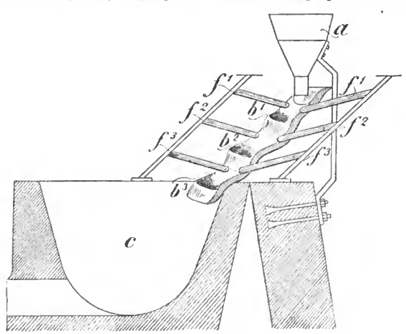


Fig. 55.

und die geschmolzene Glasmasse dann behufs Reinigung und Klärung in dünner Schicht über eine weitere Reihe von übereinander angeordneter, eine Treppe bildender, von elektrischen Flammbogen bestrahlter Herdflächen zum Abfluss gelangt.

Der Ofen, mit dem die ersten Versuche ausgeführt wurden, ist in den Fig. 54 und 55

abgebildet. Der Glassatz wird durch eine in dem Trichter *a* befindliche Schnecke dem Herdlager zugeführt. Aus dem obersten, zwischen den Elektroden *f* hergestellten Lichtbogen tritt ein Gemenge von flüssigem Glase und eingeschmolzener Masse, das in dem mittleren Lichtbogen vollständig geschmolzen und in dem untersten geläutert wird. Als Elektroden dienen Kohlenstäbe von 35 mm Durchmesser und 40 cm Länge, die mit Holzgriffen und Klemmen für die Befestigung der Kabel versehen sind. Da man, um den Lichtbogen herzustellen, die Elektroden zuerst zur Berührung bringen muss, so ist die Einschaltung eines Widerstandes, dessen Grösse sich nach der Netz-

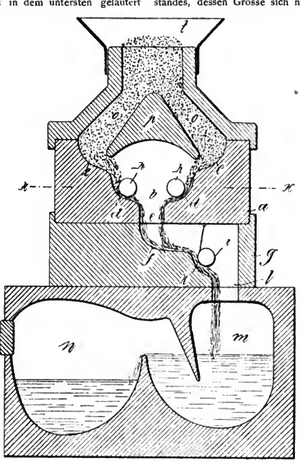


Fig. 56.

spannung richten muss, in jeden der drei Stromkreise erforderlich.

Der Hafen (*c*, *d*, *e*), in dem sich das geschmolzene Glas sammelt, und der durch eine Gebläseflamme besonders geheizt wurde, ist dreiteilig. Aus dem Sammelbehälter *c* tritt die Schmelze durch Kanäle, die sich am Boden der ersten Scheidewand befinden, in den mittleren Raum *d*, wo sie sich vollkommen läutert. Die zweite Scheidewand hat eine etwas geringere Höhe als die erste, so dass das Glas, sobald sich der Läuterungsraum gefüllt hat, über die zweite Scheidewand hinwegfliessend, in den Arbeitsraum gelangen kann.

Mit diesem Ofen, den wir beschrieben

haben, um das Prinzip des neuen Verfahrens zu erläutern, konnten unmöglich günstige Resultate erzielt werden, weil, abgesehen von anderen Uebelständen und Mängeln, die Herdsohle von dem Lichtbogen bald vollständig zerstört wurde und nicht geschmolzene Masse, über die schiefe Ebene rollend, in den Hafen gelangte.

Nach vielen Misserfolgen gelang es mit Hilfe eines Schmelzofens, der, von einigen kleinen nachträglichen Aenderungen abgesehen, in den Figuren 56 und 57 abgebildet ist, klares, brauchbares Glas zu erzeugen. Figur 56 stellt einen Vertikalschnitt durch den ganzen, etwa $1^1/_4$ m hohen Ofen und Figur 57 einen Horizontalschnitt durch den oberen Schmelzstein längs der Linie *xx* dar. Sämtliche Teile des Ofens, mit Ausnahme des aufgesetzten Metalltrichters *t*, sind aus sogenanntem Glashafenthon geformt und sorgfältig gebrannt. Der Glassatz gelangt aus den Kanälen *o* in den Schmelzraum, wo er

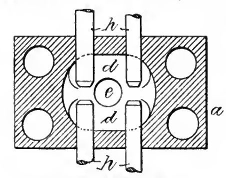


Fig. 57. Horizontalschnitt längs der Linie xx des in Fig. 56 dargestellten Ofens.

durch zwei Lichtbögen, die zwischen zwei horizontal angeordneten Elektrodenpaaren hergestellt sind, geschmolzen wird. Die Decke des Schmelzraumes ist gewölbt, damit die von den Lichtbögen ausgestrahlte Wärme durch Reflektion dem Glassatz zugeführt werden kann. Durch eine Oeffnung *e* in dem Boden des Schmelztiegels gelangt die geschmolzene Masse auf die schiefe Ebene *f* und fliesst dicht unter einem dritten Lichtbogen her, durch dessen Einwirkung mitgerissene feste Bestandteile des Glassatzes verflüssigt werden. Das dünnflüssige Glas fällt sodann in den Hafen *m n*, der nach dem vorhin beschriebenen Prinzip der dreiteiligen Wanne eingerichtet ist.

Da die Schmelze auf ihrem Wege nach dem Hafen den grössten Teil der Gasblasen abgiebt, so kann man 2—3 Stunden nach Beginn des Betriebes dem Arbeitsraume *n* blankes Glas entnehmen.

Bevor man mit dem Gemengeschmelzen beginnt, muss der Hafen so lange erhitzt werden, bis einige in denselben gelegte Glasbrocken anfangen zu schmelzen. Daher ist der Hafen mit einem in der Figur 56 nicht gezeichneten Mantel umgeben. Die Verbrennungsprodukte werden, wie aus der Figur 57 ersichtlich ist, durch vier die einzelnen Steine durchsetzenden Kanälen geleitet.

Es ist bekannt, dass man zwischen Kohlenelektroden, die mit leicht flüchtigen Salzen imprägniert sind oder die man mit solchen Salzen bestäubt hat, mit einer verhältnismässig niedrigen Spannung einen Lichtbogen von grosser Länge herstellen kann. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die Salzdämpfe ein relativ gutes Leitungsvermögen haben, so dass dem Strome der Uebergang von der einen Elektrode zur anderen erleichtert wird. Da bei der Glasbereitung die Elektroden mit Salzen (Soda, Natriumsulfat, Pottasche etc.) beständig in Berührung kommen, so genügt für die Herstellung eines Lichtbogens von 2—3 cm Länge eine Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden von ungefähr 40 Volt. Da man die Lichtbögen parallel schaltet, so ist für den Betrieb der elektrischen Glasschmelzöfen eine Netzspannung von 40 Volt ausreichend, so dass man mit einem Vorschaltwiderstand von $^1/_4$ — $^1/_2$ Ohm, der natürlich nach Herstellung des Lichtbogens kurz zu schliessen ist, auskommt.

Bei den bisherigen Versuchen betrug die Betriebsstromstärke für jeden der beiden oberen Lichtbogen (Fig. 56) rund 100 Ampère und für den unteren Lichtbogen ungefähr 50 Ampère.

Flüssiges Glas leitet den elektrischen Strom verhältnismässig gut. Nähere Mitteilungen über das Leitungsvermögen der verschiedenen Glassorten werden demnächst folgen. Da geschmolzenes Glas durch Gleichstrom elektrolysiert wird, so kann man die Widerstandserhitzung für den Schmelzprozess nur dann anwenden, wenn man mit Wechselstrom arbeitet.

Durch Versuche wurde vorläufig vom Verfasser dieses Aufsatzes festgestellt, dass bei der Elektrolyse des Natronkalkglases an der negativen Elektrode, wie zu erwarten war, Natrium- und Calciumdämpfe und an der positiven Elektrode Kohlensäure entweicht. Letztere entsteht wahrscheinlich dadurch, dass das Si_3O_7 — Ion nach stattgehabter Entionisierung in $3\,SiO_2 + O$ zerfällt und der frei gewordene Sauerstoff sich mit

dem Elektrodenmaterial (Kohle) verbindet. Für die betreffenden Versuche wurde ein dickwandiger Thontiegel mit quadratischem Querschnitt benutzt, der mit zwei sich gegenüberliegenden seitlichen Löchern für die Kohlenstäbe versehen war. Nachdem der Zwischenraum zwischen dem Tiegelboden und den Kohlenelektroden mit zerkleinertem Glase ausgefüllt war, wurde der Lichtbogen hergestellt und hierauf eine neue Menge Glas in den Tiegel gebracht. Die geschmolzene Masse bildet nach einigen Minuten eine Brücke für den elektrischen Strom, und die Lichtbogenerhitzung geht in Widerstandserhitzung über. Die entweichenden Dämpfe wurden mittels eines kleinen Thoncylinders, an den sich eine passend gebogene Blechröhre anschloss, nach der pneumatischen Wanne geleitet.

Das Verfahren, Glas auf elektrischem Wege zu erzeugen, zeichnet sich vor der alten Herstellungsmethode durch eine Reihe von Vorzügen aus, die uns sofort in die Augen springen, wenn wir an die Mängel denken, die dem bisherigen Verfahren anhaften, nämlich:

den kostspieligen Bau der grossen Oefen,
die kurze Lebensdauer derselben (gewöhnlich 1 Jahr),
die teuren Reparaturen,
den ununterbrochenen Betrieb,
Gefährdung der Gesundheit der Arbeiter.

Ferner sei noch hervorgehoben, dass die neue Anwendung der Lichtbogenerhitzung die Ausnutzung von Wasserkräften auch seitens des Kleingewerbes in gewinnbringender Weise ermöglicht.

VERFAHREN ZUR ELEKTROLYTISCHEN HERSTELLUNG VON ÄTZALKALI UND CHLOR AUS CHLORALKALILÖSUNGEN.

Von *H. Albert Cohn* und *Edmund Geisenberger*.

Bei der üblichen Herstellung von Chlor und Alkali mittels Elektrolyse von Alkalichlorid begegnet man zwei Hauptübelstanden, nämlich:

1. Anwendung von Diaphragmen, die wenig dauerhaft sind,

2. Trennung des erzeugten Alkalis von der Alkalichlorid enthaltenden Lösung.

Vorliegendes Verfahren soll diese Uebelstände und gleichzeitig die Abnutzung der positiven Elektroden beseitigen bezw. verhindern, da die Hauptursachen dieser Abnutzung, wie man weiss, von der Bildung von Alkalihypochlorit in der Lösung herrühren.

Um die Entstehung der erwähnten Uebelstände zu verhindern, wird die Elektrolyse derart ausgeführt, dass sich das gebildete Alkali nicht mit der Lösung und dem erzeugten Chlor vermischen kann, da es aus der Alkalichloridlosung alsbald in fester Form abgeschieden wird.

Letzteres wird mit Hilfe von Kälte erreicht, da, wie bekannt, in einer Lösung, welche Alkali und Natriumchlorid selbst im Zustand innigster Mischung enthält, durch Einwirkung von Kälte das Alkali früher als das Alkalichlorid fest wird, so dass man die Trennung entweder mittels Dekantierens, Filtrierens, Centrifugierens oder in anderer geeigneter Weise bewirken kann.

Um die Vorteile, welche die bekannte Anwendung von Kälte zur Trennung des Alkalis aus Alkalichloridlöungen bei der Elektrolyse solcher Lösungen darbietet, möglichst auszunutzen, ist ein Apparat konstruiert worden, der im folgenden an Hand der Zeichnung beschrieben wird.

Fig. 58 zeigt einen vertikalen, seitlichen Schnitt des Apparates und Fig. 59 einen Längsschnitt. Fig. 60 zeigt einen Vertikalschnitt eines Apparates in anderer Anordnung. Fig. 61 zeigt einen Vertikalschnitt eines der Teile dieser Anordnung, aus welchen der Apparat zusammengesetzt ist, im vergrösserten Massstabe.

In diesen Figuren bezeichnen die gleichen Buchstaben die gleichen Teile.

Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem drehbaren Cylinder *a*, welcher die Chloralkalilösung enthalt, auf den hohlen Wellen *b* und *c* drehbar angebracht ist und ganz oder teilweise in das Becken *d* eines Kühlapparates eintaucht; aus einem Gefäss *e*, welches aus einem Nichtleiter besteht, sowie gegen Chlor widerstandsfähig ist, (wie z. B. Sandstein, Glas, Ebonit u. s. w.) und als

Lager für die Elektroden dient, an welchen sich das Chlor entwickelt; aus einem Gefäss *f*, welches die Alkalikrystalle aufnimmt.

Die Elektroden *g* aus chlorwiderstandsfähigem Material sind auf den Querstücken *h* befestigt; der Cylinder *a* läuft auf den Gleitrollen *i*. Das Zahnrad *j*, welches von dem kleineren Zahnrad *k* betrieben wird, dient zur Drehung des Cylinders *a*, welcher eine Oeffnung *l* zum Beschicken, Entleeren und

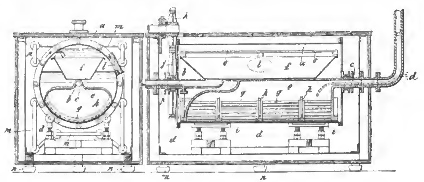


Fig. 58 und 59.

Reinigen u. s. w. besitzt. Die Kühlvorrichtung *d* ist mit einem Rohrsystem *m* versehen. *o* ist ein Messer, um das anhaftende Alkali abzuschälen.

p ist ein Leiter zur Einführung der elektrischen Energie zu den Elektroden *g*.

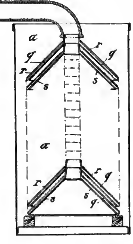


Fig. 60.

Die Welle *b* bildet ein Rohr, welches zum Entleeren oder zum Füllen des Gefässes *f* dienen kann; die Welle *c* bildet eine Ableitung für das Chlor.

Der soeben beschriebene Apparat steht in einem Kasten, welcher auf den Isolierfüssen *n* ruht.

Der Arbeitsgang des Apparates ist folgender:

Der cylindrische Teil des Behälters *a* dient als Elektrode in dem Teile, welcher unmittelbar gegenüber den Elektroden *g* ist. Das Gefäss *a* kann man entweder mit der Alkalichloridlösung anfüllen oder davon nur einen Teil nehmen und den Rest mit einer leichten und indifferenten Flüssigkeit, wie aus Fig. 58 ersichtlich ist, anfüllen.

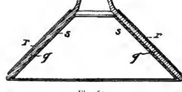


Fig. 61.

Die elektrische Energie führt man den Elektroden *g* und dem Gefäss *a* zu, nachdem man die Temperatur der Flüssigkeit, welche die Kühlvorrichtung erfüllt, auf den geeigneten Grad abgekühlt hat.

Die Wirkung der Elektrizität besteht darin, dass an dem Behälter *a* Aetzalkali gebildet wird, während an den Elektroden *g* Chlor entwickelt wird, welches in dem Gefäss *e* aufsteigt, um durch die Leitung *c*

bezw. c^1 zu entweichen, von wo aus es zu weiterer Verwertung abgeführt wird.

Zum Schutze des entwickelten Chlors kann das Gefäss *e* ebenfalls mit einer indifferenten und entsprechend leichten Flüssigkeit gefüllt werden.

Die drehende Bewegung des Gefässes *a* bewirkt nun, dass die gebildeten anhaftenden festen Aetzalkalikrystalle in Berührung mit dem Messer *o* kommen, welches sie abstreift und in das Gefäss *f* fallen lässt, von wo sie durch die Hohlwelle *b* abgeführt werden können.

Die Alkalichloridlösung kann man durch die Hohlwelle *c* einführen.

Um den Austritt der Flüssigkeit aus der Hohlwelle *c* zu verhindern, kann letztere bei ihrem Austritt aus dem Apparat senkrecht verlängert oder durch einen Stopfen, Hahn oder dergl. verschlossen werden. Mittels eines engeren Rohres *d*, welches in der Hohlwelle *c* angebracht ist und gleichfalls senkrecht verlängert werden kann, ist man imstande, Flüssigkeit bew. Gas in die Gefässe *a* und *e* ein- oder austreten zu lassen.

Vorliegender Apparat kann natürlich auch in anderer Art angeordnet werden, z. B. gemäss der in Fig. 60 und 61 dargestellten Anordnung. Diese besteht aus einem Behälter *a*, welcher die in geeigneter Weise abgekühlte Chloralkalilösung enthält.

In diesem Behälter *a* ist eine beliebige Anzahl Trichter *q* aus nicht leitendem Material, das gegen Chlor und Alkali widerstandsfähig ist, übereinander gelagert. Auf jedem dieser Trichter sind die Elektrode *r*, an welcher sich das Alkali festsetzt, und die Elektrode *s* befestigt, an der sich das Chlor entwickelt, welches durch die Trichteröffnungen entweicht und somit mit dem gebildeten Alkali nicht in Berührung kommen kann.

Selbstredend können hierbei gleichfalls die Formen, Verhältnisse, Einzelheiten und die zur Konstruktion des vorliegenden Apparates angewendeten Stoffe geändert werden, ohne irgendwie das Prinzip vorliegender Erfindung zu ändern.

Wie aus Fig. 61 ersichtlich ist, bestehen z. B. die einzelnen Teile bezw. Elemente des Apparates aus einem trichterförmigen Teil *q* aus Sandstein, Glas oder anderem widerstandsfähigen Material, aus einer trichterförmigen Elektrode *r* aus einem geeigneten Metall und aus einer kegelförmigen Elektrode *s* aus Kohle; diese einzelnen Teile werden derart auf einander gelegt (Fig. 60), dass je ein Zwischenraum zwischen diesen einzelnen Teilen verbleibt, welcher durch ein Isoliermaterial ausgefüllt werden kann. Alle Anoden sind mit einander durch einen gemeinschaftlichen Leiter verbunden, ebenso alle Kathoden.

Um das auf den Elektroden abgeschiedene feste Aetzalkali zu entfernen, nimmt man die einzelnen Teile, wenn die feste Aetzalkalischicht genügend stark geworden ist, aus dem Apparat heraus, oder man entleert den Apparat und lässt darin das an den trichterförmigen Elektroden anhaftende feste Aetzalkali schmelzen oder dergl.

Zur Ausführung des Verfahrens, z. B. zur Herstellung von Aetznatron ist es zweckmässig, eine Natriumchloridlösung von etwa 22° B. anzuwenden, diese kann auch konzentrierter sein, jedoch darf sie nicht den Sättigungsgrad erreichen. Die angewendete Temperatur kann —30° C. bis —38° C. betragen.

DER AKKUMULATOR „PROGRESS".

Während noch vor 3 bis 4 Jahren ein reges Leben auf dem Gebiete der Akkumulatoren-Erfindungen zu verzeichnen war, hat dieses seit jener Zeit etwas nachgelassen. Nur wenige Typen, die auf neuen Prinzipien beruhen, brachten die letzten Jahre, und von diesen wenigen hat sich ein grosser Teil nicht bewährt. Unter den Erzeugnissen der Akkumulatorenindustrie jüngeren Datums ist der Akkumulator »Progress« zu nennen. Derselbe besitzt sogenannte Gitterplatten, das Wesentliche an ihm ist die Masse, mit welcher diese Platten gepastet werden, die nach einem besonderen Geheimverfahren hergestellt werden. Die Platte selbst ist, um das tote Gewicht des Akkumulators auf ein Minimum zu reduzieren, sehr leicht und dünn aus reinem Blei angefertigt. Ihr Gewicht beträgt bei einer Grösse von 135×275 nur 365 g. Die Entladungskapazität beträgt bei fünfstündiger Entladungszeit 35 Ampère-Stunden.

Für die Leser unserer Zeitschrift wird eine Type, welche besonders für Elektromobilen gebaut wird, in erster Linie interessant sein. Dieselbe enthält in der Zelle 5 positive und 6 negative Platten und wiegt inklusive der Säure 11,6 kg. Die ganze Wagenbatterie von 42 Zellen hat demnach ein Gewicht von etwa 500 kg und zeigt dabei eine Kapazität von 175 Ampèrestunden. Bei einem Akkumulator spielt aber neben der Kapazität die Dauerhaftigkeit der Platten die hauptsächlichste Rolle. Um nun beim Akkumulator Progress eine höchstmögliche Dauerhaftigkeit zu gewährleisten, und um jedes Lockern und Herausfallen der wirksamen Masse zu verhindern, hat die Fabrik die Anordnung getroffen, dass jede einzelne der positiven Platten in eine Gummitasche gesteckt wird, welche dieselbe eng umschliesst. Ausserdem wird der Einbau der Platten in die Zellen selbst mit grösster Sorgfalt vorgenommen. In der That haben die Progress-Akkumulatoren infolge der beim Einbau aufgewendeten Sorgfalt und die Anordnung der Gummitasche sich bewährt, und es sind solche über ein Jahr lang ohne jede Störung im Betrieb gewesen.

Ein Fehler der Elektromobilen ist es, dass sie fast alle nur 40 bis 50 km Ladung aufnehmen können und dann neu geladen werden müssen. Eine einfache Rechnung ergiebt, dass infolge der Kapazität des Progress-Akkumulators, welche wir auf 160 Ampèrestunden für diese Berechnung annehmen wollen und bei Verwendung eines Motors von 30 Ampère, einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 kg pro Stunde, die Ladung für 100 km vorhält, also fast für doppelt soviel als beim allgemeinen Durchschnitts-Elektromobil.

Zahlen sprechen, und so sei zunächst hier eine Tabelle und daran anschliessend eine Reihe von Versuchsresultaten wiedergegeben, welche die Verhältnisse des Progress-Traktions-Akkumulators nach Angabe der Firma zeigen.

Name der Firma	Type der Zelle	Gewicht der Zelle	Kapazität bei 5stünd. Entladung auf kg Zellengewicht.	Höchste Stromstärke auf kg Zellengewicht.
Akkumulator Progress	E 18	11,6	13,3	5,3

Ferner sind nachstehend einige Kurven wiedergegeben und einige sonstige Resultate, die bei einer genauen wissenschaftlichen Untersuchung erhalten wurden.

Schaltung:

I. Entladung: U_1 ist zu schliessen. Mittels der Blechwiderstände wird die gewünschte Entladungsstromstärke hergestellt. Die Stromstärke wird an einem S. & H. Präzisions-Mille-Ampèremeter, das im Nebenschluss 1/999 Ω liegt, abgelesen; die Spannung an einem S. & H. Prazisions-Voltmeter. Die Entladungsstromstärke würde zwischen 10 und 80 Ampère variieren.

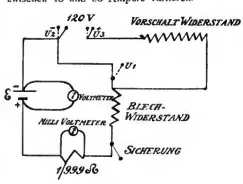


Fig. 62.

II. Ladung. U_1 ist zu öffnen, dagegen sind U_2 und U_3 zu schliessen. Die Spannung 120 Volt wird in dem Vorschaltwiderstand abgedrosselt. Geladen wurde mit maximal 35 Ampère.

I. Entladung. Der Akkumulator hatte eine Spannung von 2,13 Volt. Entladen wurde mit einer mittleren Stromstärke von 30,4 Ampère. Die Klemmspannung sank bis auf 1,75, dann wurde die Entladung unterbrochen. Der Versuch währte 4h und 50', was einer Kapazität von 147 Ampère-Stunden entspricht.

I. Ladung. Sofort nach der Unterbrechung der Entladung wurde mit der Ladung begonnen. Die Stromstärke betrug im Mittel 30,2 Ampère, und es hatte der Akkumulator nach 5h eine Spannung von 2,62 Volt, darum wurde hier die Ladung unterbrochen bei starker Gasentwickelung. Die Ampère-Stundenzahl betrug 151. Das Verhältnis der beiden Kapazitäten betragt 0,975. Die Spannungen, graphisch aufgetragen, ergaben umstehende Kurven.

II. Entladung. Nachdem der Akkumulator geladen eine Nacht über gelegen hatte, wurde er mit 35 Ampère 4h lang entladen. Die Spannung sank von 1,96 Volt bis auf 1,69. Die Kapazität betrug 140 Ampère-Stunden. Das Verhältnis 0,925. Daran wurde sofort die

II. Ladung angeschlossen mit einer mittleren Stromstärke von 32 Ampère. Die Spannung war nach 4h 30' bis 2,6 Volt gestiegen. Die Kapazitat betrug 144 Ampère-Stunden. — 0,975.

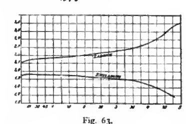


Fig. 63.

Eine weitere Entladung mit 35 Ampère musste nach 1 Stunde unterbrochen werden. Der Akkumulator wurde wieder aufgeladen und dann die

III. Entladung angeschlossen, ebenfalls mit 35,5 Ampère. Die Spannung sank in $4^1/_2$h von 2,064 bis auf 1,59 Volt. Die Kapazität betrug 160 Ampère-Stunden.

Bei der darauf folgenden Ladung mit 35 Ampère stieg die Spannung bis auf 2,6 Volt, und dann wurde die Ladung unterbrochen.

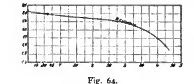


Fig. 64.

IV. Entladung. Der Akkumulator wurde nach einer weiteren Nacht mit 50 Ampère 2h 50' lang entladen. Die Spannung sank von 1,97 auf 1,56 Volt. Die Kapazität betrug 142 Ampère-Stunden. Die daran sich sofort anschliessende weitere Entladung mit 30 Ampère dauerte 15 Min. — 7,5 Ampère-Stunden.

Die V. Ladung wurde bei 35 Ampère so lange fortgesetzt, bis die Spannung 2,6 Volt betrug.

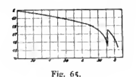


Fig. 65.

V. Entladung erfolgte mit 35,5 Ampère, dauerte $4^1/_2$h und ergab eine Kapazität von 160 Ampère-Stunden. Die Spannung sank von 1,99 Volt auf 1,6 Volt.

VI. Ladung mit 35,4 Ampère 4h 40' lang. Spannung von 2,14—2,595, Kapazität 165 Ampère-Stunden. — 0,97.

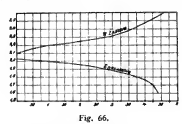


Fig. 66.

VI. Entladung erfolgte mit 60 Ampère und daran anschliessend mit 30 Ampère. Erstere währte 2h 15', letztere 25 Min. Die entsprechenden Kapazitäten sind 135 und 12,5 Ampère-Stunden. Die Spannung fiel von 1,86 auf 1,56, stieg auf 1,76 und fiel nochmals auf 1,58.

Die VII. Ladung erfolgte mit 50 Ampère, dauerte 3 Stunden und 5 Min. Die Spannung stieg von 2,225 auf 2,65. Die Kapazität beträgt 154 Ampère-Stunden. Das Verhältnis der Ampère-Stunden ist 0,96, das Verhältnis der Leistungen aber —

$$= 0{,}71, \frac{\left(1{,}75\cdot 60\cdot 2{,}25 + \frac{1{,}72\cdot 30\cdot 25}{60}\right)}{2{,}36 \quad 50 \quad 3{,}0} = \frac{258}{363}$$

Die VII. Entladung erfolgte mit 80 Ampère und dauerte $1^3/_4$h. Die Spannung fiel von 1,845 auf 1,57 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 140 Ampère-Stunden.

Die VIII. Ladung erfolgte über Nacht mit etwa 12 Ampère und wurde nicht weiter beobachtet.

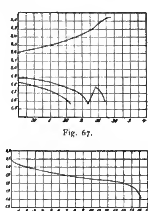


Fig. 67.

Fig. 68.

VIII. Entladung. Die Stromstärke betrug im Mittel 65 Ampère, die Spannung sank in 2h von 1,88 Volt auf 1,6 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 130 Ampère-Stunden.

IX. Ladung erfolgte über Nacht mit nur 10 Ampère.

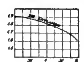


Fig. 69.

IX. Entladung. Die Stromstärke betrug 20 Ampère. Die Spannung sank in 9h 55′ von 2,13 auf 1,47. Die Kapazität berechnete sich zu 196 Ampère-Stunden. Da jedoch während einiger Zeit die Stromstärke gefallen war auf 18,5 Ampère, ohne dass nachreguliert wurde, dürfte eine Kapazität von 190 Ampère-Stunden angenommen werden.

Die X. Ladung dürfte bei 16 Ampère etwa 13 Stunden, entsprechend 210 Ampère-Stunden, ergeben.

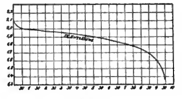


Fig. 70.

X. Entladung erfolgte mit 50 Ampère. Die Spannung sank in 2h 35 Min. auf 146 Volt, was einer Kapazität von 129 Ampère-Stunden entspricht.

Die X. Ladung erfolgte mit 35 Ampère und dauerte 4h 50″. Die Spannung

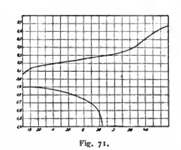


Fig. 71.

stieg auf 2,55 Volt. Hineingeladen wurden 160 Ampère-Stunden.

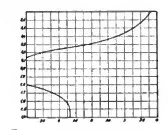


Fig. 72.

XI. Entladung mit 65 Ampère. Der Versuch dauerte 2h 8′. Die Spannung sank von 1,856 Volt auf 1,5. Die Kapazität betrug 138 Ampère-Stunden.

XI. Ladung erfolgte mit 34 Ampère.

XII. Entladung. Die Stromstärke betrug 80 Ampère. Die Spannung sank in 1h 22′ von 1,79 auf 1,48 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 110 Ampère-Stunden.

XII. Ladung erfolgte mit 35 Ampère und dauerte 4h. Die Spannung stieg von 2,15 auf 2,6.

XII. Entladung mit 12 Ampère dauerte 17 Stunden. Die Spannung fiel von 2,2 auf 1,66 Volt. Die Kapazität berechnet sich zu 200 Ampère-Stunden.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Ich hatte die Absicht, die Resultate in Tabelle 1 vor der Veröffentlichung durch die Null-Methode zu beweisen; aber obgleich ich den ganzen Apparat über zwei Jahre zum sofortigen Gebrauch stehen hatte, wurde ich durch dringende Arbeit an der Aus-

führung der Versuche verhindert bis kurz vor dem Zusammentritt der Versammlung des Institutes in San Franzisko im September 1899. Inzwischen legte A. v. Oettingen, Professor der Physik an der Universität Leipzig, der Chemical and Metallurgical Society of South Africa im Januar und Februar 1899 eine bemerkenswerte Schrift über denselben Gegenstand vor. In dieser Schrift giebt er die Resultate einer grossen Anzahl von Bestimmungen wieder, welche er über die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen mittels der Poggendorf'schen Kompensationsmethode — oder der Null-Methode, wie ich sie kurz nennen werde — ausgeführt hatte.

Tabelle II enthält die Resultate von Prof. von Oettingen.

Tabelle II.

Potentiale verschiedener Metalle in Cy-Lösungen bis 25° C.
(Versuche von Prof. v. Oettingen, Jour. Chem. and Metallurgical Soc. S.-Afrika.)
Januar und Februar 1899.

	$\frac{M}{1}$ KCy	$\frac{M}{10}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy	$\frac{M}{1000}$ KCy	$\frac{M}{100}$ KCy + $\frac{M}{.670}$ Au
	Volt.	Volt.	Volt.	Volt.	Volt.
Au	+0.340 bis +0.306	+0.180 bis +0.218	—0.092 bis —0.056	—0.414 bis —0.474	—0.020 bis —0.170
Ag	+0.330 bis +0.314	+0.176 konst.	—0.020 konst.	—0.340 bis —0.200	—0.308 bis —0.330
Cu	+0.890 bis +0.924	—0.680 bis +0.648	—0.212**) bis +0.380	—0.550 bis —0.230	
Hg	+0.162 bis +0.200	+0.008 bis +0.024	+0.056 konst.	—	
Ni	—0.290 bis +0.194	—0.466 bis —0.392	—0.550 bis —0.488	—0.560	
Co	+0.182 bis +0.196	+0.118 bis —0.220*)	—0.168 bis —0.240	—	
Fe	+0.056 bis —0.146	+0.034 bis —0.012	—0.054 bis +0.022	—0.008 bis +0.050	
Fe_2O_3	—0.674 bis —0.700	—0.796 bis —0.720	—0.824 bis —0.750	—	
PbO_2	+0.160 konst.	+0.110 bis +0.118	—0.062 bis +0.070	—0.006 konst.	
Pb	+0.164 konst.	+0.128 konst.	+0.120 konst.	+0.120 konst.	+0.126 konst.
Zn	+0.924 konst. +0.940	+0.780 bis +0.800	+0.560 bis +0.604	+0.480 konst.	

Die obigen Resultate wurden sämtlich mittels der Poggendorf'schen oder Null-Methode erhalten, wobei an Stelle eines Galvanometers das Lippmannsche Capillar-Elektrometer angewandt wurde.

Prof. v. Oettingen sagt über diese Ergebnisse folgendes:

›Die beiden Ziffern in jeder Spalte beziehen sich bei jedem Metall auf die erste und letzte Beobachtung, wobei die zwischenliegenden Werte ausgelassen sind. Die Zeit, welche der Wechsel in Anspruch nahm, ist sehr verschieden; bei Cu z. B. betrug sie eine Stunde. Wenn keine Veränderung eintritt, so ist dies durch ein konst. angedeutet. Die Veränderungen des Potentials erfolgen nicht immer gleichmässig; bald nimmt dasselbe ab, bald zu. Die Richtung des Wechsels jedoch bei einem gegebenen Metall ist stets dieselbe.

Bei der Prüfung der Tabelle muss bemerkt werden, dass der letzte Satz nicht richtig ist (wenn nicht in seiner Tabelle ein Druckfehler vorhanden sein sollte). Für Gold, Silber, Kupfer, Kobalt, Eisenoxyd und Bleisuperoxyd ist der höchste Wert für dasselbe Metall zuweilen die erste und zuweilen

*) Beim Bewegen der Flüssigkeit steigt plötzlich das Potential.
**) Das Potential wechselt plötzlich von —0,121 bis +0,118 und bleibt dann constant.

die zweite Zahl. Bei Kupfer in $\frac{M}{100}$ KCy springen die Resultate vom $-0{,}212$ Volt bis $+0{,}380$ Volt, — eine Differenz von 0,592 Volt. Ich werde auf die wahrscheinliche Ursache dieser Unterschiede später zu sprechen kommen.

Im folgenden gebe ich einige andere Potential-Differenzen von Professor von Oettingen an.

$\frac{Hg}{Hg_2 SO_4} = -0{,}99$ Volt. (Ostwald), $\frac{M}{1}$ Lösungen.

$\frac{Zn}{Zn SO_4} = +0{,}524$ » » »

$\frac{Mg}{Mg SO_4} = +1{,}243$ » » » 18° C.

$\frac{Cd}{Cd SO_4} = +0{,}158$ » » » »

$\frac{Pb}{Pb (C_2 H_3 O_2)_2} = -0{,}089$ » » » »

$\frac{Cu}{Cu SO_4} = -0{,}582$ » » » »

$\frac{Ag}{Ag SO_4} = -1{,}024$ » » » »

$\frac{Hg}{Hg Cl_2} = -0{,}560$ (Ostwald's Normal-Elektrode).

Die folgenden bestimmte Prof. v. Oettingen selbst (sämtlich bis 25° C).

$\frac{Au}{Au Cl \text{ (conc.)}} = -1{,}64$ bis 1,42 Volt, veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{1} Au Cl_3} = -1{,}134$ Volt.

$\frac{Au}{\text{Königswasser}} = -1{,}09$ »

$\frac{Au}{KCy S \text{ (gesätt.)}} = -0{,}26$ bis $+0{,}03$, sehr veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{1} KCy S} = -0{,}36$, veränderlich.

$\frac{Au}{\frac{M}{10} KCy S} = -0{,}40$ Volt.

$\frac{Au}{KCy \text{ (ges.)}} = +0{,}50$ »

$\frac{Au}{K_2 S} = +0{,}14$ »

$\frac{Au}{K_2 Sz} = +0{,}21$ »

$\frac{Au}{Na_2 S} = 0$ bis 0,136 »

$\frac{Ag}{KCy \text{ (ges.)}} = +0{,}536$ »

$\frac{Cu}{KCy \text{ (ges.)}} = +1{,}154$ »

$\frac{Zn}{KCy \text{ (ges.)}} = +1{,}196$ »

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Aräometer mit Saugheber (American Electrician Vol. XII, 12 n. Elektrot. Anz.).

Das spezifische Gewicht der Säure spielt bei Akkumulatoren bekanntlich eine wichtige Rolle; es sind daher häufige Prüfungen nach dieser



Fig. 73. Aräometer mit Saughahn.

Richtung hin anzustellen. Ehe die Akkumulatorengefässe auf den geringen Umfang, wie er für Akkumobilen u. a. erforderlich ist, beschränkt waren, benutzte man ein in der Flüssigkeit schwimmendes Aräometer, da genügender Raum zum Einstellen des Messinstrumentes vorhanden war und die Ablesung bequem vorgenommen werden konnte. Bei den dicht verschlossenen Zellen ist aber eine derartige Methode selbstverständlich ausgeschlossen. Mittelst des beistehend abgebildeten Apparates ist es dagegen möglich, ohne weiteres die erforderlichen Prüfungen des Säuregehaltes vorzunehmen. Durch leichtes Zusammendrücken das am oberen Ende befindlichen Gummiballes und Einführung der am unteren Ende angeordneten dünnen Rohre durch das Luftloch im Deckel der Zelle kann so viel Säure emporgehoben werden, dass das Aräometer in dem grossen Glasrohr schwimmt und die Ablesung sich ohne weiteres vornehmen lässt. Bei abermaligem Zusammendrücken des Balles fliesst die Säure wieder in die Zelle zurück, und die Prüfung der nächsten Zelle kann sofort erfolgen. Die mühsame und unsaubere Arbeit, die Säure mittelst einer Spritze herauszuziehen, wie es bei der früheren Methode üblich war, ist bei Benutzung dieses Apparates, welcher von »The Storage Battery Supply Company«, New York, hergestellt wird, nicht mehr erforderlich.

Elektrolytisches Druckverfahren. (Die Elektrizität 1901. 17. 806).

Das Verfahren, Papier, Gewebe und ähnliche Stoffe mit Hilfe der Elektrolyse zu bedrucken, zu beschreiben oder sonst mit Mustern oder Zeichen zu versehen, ist schon alt. Schon auf der elektrischen Ausstellung in Paris im Jahre 1881 waren Seidenstoffe ausgestellt, die elektrolytisch gefärbt und gemustert waren. Bei dem von Goppelsroeder angegebenen Verfahren ist es erforderlich, dass das Papier oder der Stoff mit einem bei seiner Zersetzung eine färbende Substanz ergebenden Elektrolyten getränkt und zwischen zwei Elektroden gebracht wird, deren eine das wiederzugebende Muster enthält. Als Musterplatte kann ein Metallstempel, ein Satz aus Lettern, eine mit Aetzgrund überzogene und radierte Platte, ein bewegter Schreibstift oder dergleichen dienen. Als Elektrolyte können sowohl solche verwendet werden, die erst in Verbindung mit dem Stoff einer Elektrode, wie solche, die lediglich durch innere Zersetzung einen färbenden Stoff ergeben, ohne den Stoff der Elektroden anzugreifen. Auch kann man sowohl von der positiven, wie von der negativen Elektrode auf dem angegebenen Wege elektrolytische Abdrücke erhalten.

Für die gewerbliche Verwendung des Verfahrens im grossen, insbesondere für die Vervielfältigung von Letternsatz, kann in der Hauptsache nur ein Verfahren in Betracht kommen, das erstens einen sehr schnellen Verlauf ermöglicht und zweitens die Druckplatte nicht angreift. Beide Bedingungen erfüllt von den von Goppelsroeder angegebenen Stoffen nur das Anilin und dessen Chlorhydrat oder Sulfat, weil es einen der stark färbenden organischen Farbstoffe — in letzter Reihe Anilinschwarz — liefert, und zwar nur durch innere Zersetzung. Gerade dieser

Elektrolyt giebt aber nur befriedigende Resultate, wenn die Druckplatte die positive Elektrode bildet. Dies würde für Massenerzeugung die Anwendung angreitbarer Metalle, wie beispielsweise des Letternmetalles, auszuschliessen, da deren Stoff naturgemäss bei jedem Stromdurchgang etwas in Lösung geht. Soll dies nicht der Fall sein, so muss die Druckplatte die negative Elektrode bilden.

Der Engländer W. F. Greene hat nun eine neue Klasse von Elektrolyten ermittelt, die sowohl von positiven wie von negativen Elektroden gleich gute Abdrücke liefern und ebenfalls sehr schnelles Arbeiten gestatten, nämlich diejenigen Oxyderivate des Benzols, die wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit als photographische Entwickler Verwendung finden. Jeder Körper dieser Klasse von photographischen Entwicklern erfüllt den vom Erfinder erstrebten Zweck; als Beispiel mögen hier nur genannt sein: Diamidophenol-Amidol-, Methyl-p-amidokresol-Metol- und Hydrochinon. Die zur Verwendung gelangende chemische Substanz kann kurz vor dem Druckvorgang auf das fertige Papier oder den Stoff aufgetragen, aber auch bei der Fabrikation dem Papier zugesetzt werden. Sie kann beispielsweise mit dem Ganzzeug vermischt oder während der letzten Stufen der Herstellung des Papiers in dieses eingetragen werden.

Beim Drucken mittelst Elektrizität und unter Zuhilfenahme des nach vorliegender Erfindung zugerichteten Papieres müssen Mittel zur Anwendung gelangen, um die Druckfläche, welche aus Letternmetall oder aus einer Zink-, Kupfer- oder Stereotypplatte bestehen kann, gründlich zu isolieren. Für angreitbare Metalle empfiehlt sich aus den oben angeführten Gründen, die Druckplatten als negative Elektrode zu verwenden. Der gewöhnliche Strom, wie er zur elektrischen Beleuchtung — Glühlicht — zur Verwendung kommt, ist für das vorliegende Verfahren genügend. Das Drucken erfolgt augenblicklich, und es können mehr als 20000 Abdrücke in der Stunde hergestellt werden, falls die Maschine mit dieser Geschwindigkeit zu laufen vermag. Die erzielten Abzüge sind, falls die Druckplatte mit dem negativen Pol verbunden ist, braun, wenn das Papier mit Hydrochinon, Amidol oder Metol imprägniert ist, wobei die Tiefe der Farbe von der Stärke der verwendeten Lösung abhängt.

Elektrolyse von Alkalisalzen. (Elektrot. Rdsch. 1901. 8. 80.)

Für den Bau von Apparaten zur kontinuierlichen Elektrolyse von Chloralkalien oder Alkalisalzen vermittelst Quecksilberkathode ist als Prinzip massgebend, das frei werdende Alkalimetall durch das Quecksilber der Kathode aufnehmen zu lassen und das so erhaltene Amalgam in einem anderen Teil des Apparates in Alkalihydroxyd und metallisches Quecksilber zu zerlegen, welches letztere dem elektrolytischen Behälter wieder zugeführt wird.

Diese Grundlage bedingt, dass beträchtliche Quecksilbermengen beständig in Zirkulationsfluss erhalten bleiben. Dies zu erreichen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen. Man hat den ganzen Apparat beweglich gestaltet und ihm Schaukelbewegung erteilt; man hat permanente Neigung vorgesehen, derart, dass der Boden in geneigter Lage angeordnet und das Quecksilber darüber fliessen gelassen wird, ohne dass man das Quecksilber durch Kanäle leitet, welche sich in einer Schraubenlinie hinziehen. Man hat ferner zur Vordrängung mittels Tauchkolben gegriffen und schliesslich auch Zirkulation durch Pumpen eingerichtet. Indem bei allen diesen Vorkehrungen die Gesamtmasse des Quecksilbers in Fluss ist, haben sie den gemeinsamen Uebelstand, dass, wenn die Quecksilberbewegung aus irgend einem Grunde Einhalt erfährt, der Apparat von Quecksilber entblösst wird, während der Durchgang des Stromes ununterbrochen bleibt, woraus sich grössere oder geringere, immer aber ernste Störungen ergeben.

Das neue Verfahren von Solvay & Co. in Brüssel gründet sich auf ein anderes Prinzip. Es ist bekannt, dass die Bildung des Amalgams an der Oberfläche des Quecksilbers sich vollzieht und das Amalgam infolge seiner geringen Schwere sich an der Oberfläche zu halten strebt. Man braucht also das Quecksilber nur an der Oberfläche zu erneuern oder in Zirkulation zu halten, während man die tiefere Schicht mehr oder minder in Ruhe verharren lassen kann. Solvay & Co. richten dementsprechend ihren Apparat so ein, dass die Quecksilberoberfläche eine vollkommen wagrechte Lage einnimmt, und lassen das Amalgam am einen Apparatende durch einen in ungefährer Höhe des Quecksilberspiegels angeordneten Ueberlauf abfliessen. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers erfolgt am entgegengesetzten Apparatende in einen vertieften Teil, der zugleich einen Vorratsraum bildet.

Dieser Apparat erhält demnach keine mechanischen Bewegungsvorrichtungen und besteht aus einem rechteckigen Gefäss, welches in grossen Dimensionen ausgeführt werden kann. Der Boden kann wagrechte oder geneigt sein; seine Lage ist ohne Bedeutung, denn er bleibt beständig mit Quecksilber auch dann bedeckt, wenn die Zurückführung des regenerierten Quecksilbers in Stillstand geraten würde. Um den Apparat behufs Reinigung vollständig zu entleeren, bringt man ihn durch einseitiges Anheben mittels einer Schraube in eine geneigte Lage oder man versieht ihn im tiefsten Teile mit einem Hahn. Der Wiedereintritt des regenerierten Quecksilbers vollzieht sich an dem einen, der Abfluss des Amalgams am entgegengesetzten Ende mittels verstellbarer Ueberlaufsvorrichtung, die so eingestellt wird, dass sie wesentlich nur die Oberflächenschicht austreten lässt, welche am reichsten an Amalgam ist. Das übergelaufene Amalgam tritt durch ein Uebersteigrohr nach dem Zersetzungsapparat.

Der Hauptvorteil der beschriebenen Einrichtung besteht darin, dass man nicht, wie z. B. bei den Apparaten mit Zirkulation infolge

Neigung des Bodens, an eine vorher festgesetzte Abflussmenge gebunden ist, sondern einen jeweils als den vorteilhaftesten sich ergebenden Abfluss herstellen kann, ohne dass die gute Ausnutzung des elektrischen Stromes Störung erfährt. Man konnte selbst, was bei den üblichen Apparaten unthunlich ist, bis zur Erzeugung von festem, auf der Quecksilberoberfläche schwimmendem Amalgam gehen, dessen Abziehen keine Schwierigkeit bildet.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrisch-hydraulische Schweisseinrichtung. Kalker Werkzeugmaschinen-Fabrik L. W. Breuer, Schumacher & Co. in Kalk b. Köln a. Rh. — D. R. P. 115 170.

Das Schweissen der in der elektrolytischen Zelle auf Schweisstemperatur erhitzten bezw. auf derselben erhaltenen Metallstücke findet, um eine Oxydation der Schweissstellen zu verhüten, im Elektrolyten selbst bezw. in der die Schweissstelle umgebenden Wasserstoffhülle statt. Zu diesem Zweck befinden sich die hydraulische Pressvorrichtung oder nur deren Pressbacken in dem Elektrolyten. Die Metallteile der Pressvorrichtung sind, soweit sie mit dem Elektrolyten in Verbindung kommen, durch einen säurebeständigen Ueberzug geschützt.

Elektrizitätssammler. — Joseph Skwirsky in Warschau. — D. R. P. 115 356.

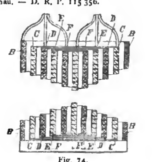


Fig. 74.

Der Sammler ist aus Bleizylindern B, C, D, E, F aufgebaut, welche in einander gesetzt sind. Die Bleizylinder sind an der Innenseite mit Stiften versehen, die aus der Zylinderwand ausgestanzt sind und zum Halten der wirksamen Masse dienen. Letztere bedeckt nur die Innenseite der Zylinder, wodurch ein Ablösen der Masse vom Zylinder bei deren Ausdehnung vermieden werden soll.

Zelle zum Formieren von Sammlerelektroden. — Henry Leitner in London. — D. R. P. 115 367.

Die Zelle ist am Boden wie an den vier Wänden mit Weichgummi c ausgekleidet. Die eine Stirnwand ist verstellbar und wird durch die Druckschraube n gegen die Elektroden gepresst. Gegen den oberen Rand der Elektroden wird die Pressplatte k durch die Druckschrauben s gepresst. An die Gummiauskleidung legen sich hölzerne Blöcke j, welche auf der einen Seite mit Längs- und Quernuten, sowie mit senkrechten Bohrungen versehen sind, die den Durchtritt des

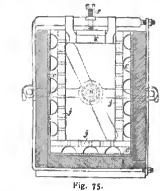


Fig. 75.

Elektrolyten gestatten. Die Elektroden sind durch poröse Isolationsplatten von einander getrennt.

Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen durch elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen. — C. F. Böhringer und Söhne in Waldhoff bei Mannheim. — D. R. P. 115 463.

Man erhält Chromoxydulsalze in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse in der Weise, dass man konzentrierte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle dem elektrischen Strom aussetzt.

Verfahren zur Reinigung von Salzsoole. — von Glenck, Kornmann & Cie. in Schweizerhalle b. Basel. — D. R. P. 115 677.

Das Verfahren besteht darin, dass man von dem in der Soole enthaltenen Chlornatrium einen kleinen Teil, welcher der vorhandenen Kalkmenge entspricht oder auch diese übersteigen kann, mittelst des elektrischen Stromes in Chlor und Aetznatron spaltet und vor oder nach dem Filtrieren des ausgeschiedenen Aetzkalkes Kohlensäure in die Soole leitet.

Verfahren zur Reinigung von Salzsoole — von Glenck, Kornmann & Cie. in Schweizerhalle b. Basel. — D. R. P. 115 678. Zusatz zum Patente 115 677.

Das Verfahren des Pat. 115 677 ist in der Weise

abgeändert worden, dass man zum Zwecke der gleichzeitigen Ausscheidung des Magnesiumgehaltes eine dem letzteren entsprechend grössere Menge Chlornatrium elektrolysiert.

Elektrode für Primär- wie Sekundärelemente. — W. B. Bary in St. Petersburg. — D. R. P. 115 680.



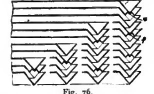


Fig. 76.

Die Elektrode besteht aus über einander liegenden, rinnenartig gestalteten Ringen, die in bekannter Weise an mehreren Stellen ihres Umfangs durch Löten oder in anderer Weise mechanisch und elektrisch leitend mit einander verbunden sind. Die einzelnen Ringe weisen an mehreren Stellen ihrer Unterkante Einbeulungen *m* auf, wodurch innerhalb jeder Rinne Erhöhungen entstehen, auf denen die Unterkante des folgenden Ringes liegt. Auf diese Weise wird ein bestimmter Abstand zwischen den auf einander liegenden Ringen geschaffen. Die Einbeulungen *m* können ferner in der Mitte wieder mit von oben eingedrückten Rinnen *r* versehen sein, welche zur Aufnahme der Unterkante des darüber liegenden Ringes dienen.

Galvanisches Element. — Carl Kaiser in Heidelberg. — D. R. P. 115 753. (Zusatz zum Patente 114 740.)

Das Element unterscheidet sich von dem des Hauptpatentes dadurch, dass anstelle von Eisenoxydhydrat Aluminiumhydroxyd als Depolarisator benutzt wird, das in Aluminiumchlorid gelöst ist.

Verfahren zum Ablösen des Kesselsteines von der Kesselwand mittelst elektrischen Stromes. Jacob Gottlob in Köln a. Rh. — D. R. P. 115 800.

Der Umlauf eines elektrischen Stromes durch den Dampfkessel wird mittelst Elektroden herbeigeführt, die in das Kesselwasser eintauchen und mit dem positiven Pol einer Batterie in Verbindung stehen, während der negative Pol der Batterie an die Kesselwandung angeschlossen ist.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden mit aus nicht leitendem Stoff bestehenden Masseträgern. — Albert Rieks in Berlin. — D. R. P. 116 469.

Auf einem beliebig gestalteten Masseträger aus nicht leitendem Stoff werden mittelst Klebstoffs in geringen Abständen von einander kleine Körperchen befestigt, die aus der wirksamen Masse selbst unter Zusatz eines geeigneten Bindemittels hergestellt sind. In die Zwischenräume zwischen den einzelnen Körperchen wird sodann die wirksame Masse eingetragen.

Galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung. — Robert Krayn in Berlin. — D. R. P. 116 837.

Das Element *e* ruht in einem Drahtkorb *a*, der in dem Gestell *o* drehbar gelagert ist. Beim Niederdrücken der mit einem Druckknopf versehenen Stange *c* wird das Element durch den mit dem Batteriebehälter an der Drehachse fest verbundenen und an dem unteren

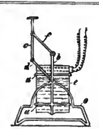


Fig. 77.

Ende der Druckstange *c* angelenkten Arm *d* in die Betriebsstellung gedreht. Bei Entlastung des Druckknopfes pendelt es dagegen von selbst in die Ruhestellung zurück. Der an dem Ansatz *b* des Gestells *o* angelenkte Arm *f* dient zur Führung der Druckstange.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — C. Fr. Ph. Stendebach in Leipzig und Heinrich Maximilian Friedrich Reitz in Dewitz b. Taucha. — D. R. P. 117 925.

Um die Elektroden sehr porös zu machen, wird der wirksamen Masse ein hoher Prozentsatz von Zuckerstoff zugesetzt. Nach dem Einstreichen der wirksamen Masse in die Masseträger werden die Elektroden, bevor sie in die Formierflüssigkeit kommen, in Oel oder in eine Lacklösung getaucht, womit die Poren an der Oberfläche sich füllen. Bei der Formation werden diese Stoffe allmählich aus den Poren entfernt, was zur Folge hat, dass auch die Formierflüssigkeit langsamer die wirksame Masse durchdringt. Hierdurch wird die Entfernung des Zuckerstoffs aus der wirksamen Masse verlangsamt, und das Zerfallen der Masse, welches bei grossen Zusätzen von Zucker und bei schneller Lösung desselben zu befürchten ist, verhindert.

Elektrische Sammelbatterie mit gefässförmigen Elektroden. — Albert Tribelhorn in Zürich. D. R. P. 115 953. (Zusatz zum Patente 100 776.)

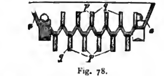


Fig. 78.

Die an dem zicksak- oder wellenförmigen Boden der gefässförmigen Elektrode *a* befindlichen Masseblöckchen oder mit wirksamer Masse überzogenen Metallblöckchen des Hauptpatents sind durch Gitterplatten *q* ersetzt, die mit der wirksamen Masse *p* so gefüllt sind.

Verfahren zum galvanischen Plattieren von Aluminium. — Michael Bartholomew Ryan in London. — D. R. P. 116 319.

Das Verfahren unterscheidet sich von den bekannten Verfahren, bei welchen das Aluminium in sauren und alkalischen Bädern vorbehandelt, mit einer Quecksilberamalgamschicht überzogen und alsdann den galvanischen Bädern ausgesetzt wird, dadurch, dass vor dem Amalgamieren eine Behandlung des Aluminiums mit Phosphorsäure stattfindet. Die Phosphorsäure bewirkt die Beseitigung der dem Aluminium eigentümlichen, fettigen Oberfläche, welche (im Verein mit den behandelten Verunreinigungen) sich einer vollkommenen Vereinigung des Aluminiums mit den darauf abzulagern-

den Metallen als das grösste und schwerwiegendste Hindernis entgegenstellt.

Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrischem Wege. — Walter Löb in Bonn. — D. R. P. 116 336.

Das Verfahren besteht darin, dass man aromatische Nitrokörper mit einer aromatischen Base und deren salzsaurem Salze zusammenbringt und die resultierende Flüssigkeit der reduzierenden Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Wenn man Anilin oder die Toluidine oder Alkylderivate dieser Basen mit so viel rauchender Salzsäure versetzt, dass nur ein Teil der Base abgesättigt ist, so erhält man eine Lösung von grossem Lösungsvermögen und von ungemeiner Dissociationsfähigkeit. In ihr werden die Nitrokörper gelöst und der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen.

Man stellt zunächst die Anilinlösung dar, indem man zwei Teile Anilin mit einem Teil rauchender Salzsäure mischt. Darauf werden 10 Teile p-Nitrophenol in 40 bis 60 Teilen der Anilinlösung gelöst und die klare Flüssigkeit der Einwirkung des Stromes unterworfen. Durch Uebersättigen mit Salzsäure erhält man einen braunen Niederschlag, der nach dem Digerieren mit Ammoniak die freie Base liefert. Aus Alkohol erhält man sie in bronzebraunen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 196° bis 197°. Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Aether, schwer löslich in Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure entsteht eine rotviolette Lösung.

Die erhaltenen Farbstoffe haben Aehnlichkeit mit den Indulinen und Nigrosinen. Ausfärbungen damit werden nach den für die spritlöslichen und wasserlöslichen Induline gegebenen Vorschriften ausgeführt.

ALLGEMEINES.

Die Wirkung starker elektrischer Schläge. Im allgemeinen ist man der Ansicht, dass man einen durch starke elektrische Schläge Verunglückten durch künstliche Atmung ins Leben zurückzurufen versuchen müsse. Dieser Ansicht widerspricht R. H. Cunningham im »New York Medical Journal«. Das durch einen starken elektrischen Schlag am meisten in Mitleidenschaft gezogene Organ sei das Herz, und dieses werde dadurch nicht völlig gelähmt oder getötet, sondern in einen Zustand der Zusammenziehung versetzt infolge der Anhäufung der faserigen Bestandteile des Blutes. Diese Zusammenziehung verringere den Blutdruck im ganzen Korper, und das Nervensystem werde nicht sofort, sondern allmählich durch die vollständige Blutleere, die auf einen plötzlichen Stillstand des Blutkreislaufes folge, angegriffen. Elektrische Ströme, wie sie in der Industrie verwandt werden, seien für Frösche und Schildkröten thatsächlich nicht tötlich, da der Zustand der Blutverdickung im Herzen von selbst rasch verschwindet, sobald der Strom aufhört. Bei Hunden ist die Wiederherstellung des normalen Zustandes schon weit schwieriger und noch schwerer wahrscheinlich beim Menschen. Cunningham hat nun ein sehr gründliches Verfahren ausgearbeitet, um den Blutkreislauf in solchen Fällen künstlich wieder herzustellen, und zwar durch Einspritzen von Blut, dem der Faserstoff entzogen ist. Nach seinen bisherigen Versuchen an Hunden hat das Verfahren Erfolg gehabt, wenn es sofort angewandt wurde.

Die Gewerbekrankheit der Elektrotechniker. Dr. J. Jellinek von der Wiener III. medizinischen Klinik stellte auf Anregung seines Chefs, des Professors v. Schrötter, an 80 Elektrizitätsarbeitern, als Dynamowärtern, Monteuren etc. Untersuchungen über die Einwirkung des Starkstromes auf den Organismus an; er prüfte vornehmlich den Blutdruck. Es zeigte sich nun, dass bei einer kurzen Einschaltung in einen Gleichstrom von 50—200 Volt der Blutdruck um 40—60 mm Quecksilber stieg, während beim Wechselstrom unter sonst gleichen Bedingungen eine Erniedrigung um 40—50 mm eintrat. Bei blos momentanem Kontakt mit einem Strome von 300 bis 500 Volt war anfangs eine Erniedrigung bis um 50 mm, fünf Minuten später ein Anstieg bis um 30 mm zu konstatieren. Der Puls wurde manchmal bis auf 42 Schläge reduziert. Der Starkstrom hat also einen mächtigen Einfluss auf die Blutzirkulation. Der Körperwiderstand, mit einem Universal-Galvanometer von Siemens gemessen, variierte bei den einzelnen Individuen zwischen 16 000 bis 60 000 Ohm. Sonst fand Dr. Jellinek noch sehr häufig auch bei jüngeren Individuen eine abnorme Starrheit der Arterien, eine Steigerung der Reflexe und erhöhte psychische Reizbarkeit. »Aeltere Starkstromarbeiter gleichen jung geladenen Akkumulatoren.« Die Untersuchungen werden noch fortgesetzt und sind begreiflicherweise von hoher Bedeutung für die Kenntnis der neuesten Gewerbekrankheit.

Verbleites Eisenblech. Für sehr viele Zwecke wird neuerdings an Stelle von Zinkblech verbleites Eisenblech angewendet, welches, trotzdem es wie Zinkblech dem Roste nicht ausgesetzt ist, bei gleicher Wandstärke ganz erheblich widerstandsfähiger gegen Verbeulungen ist und dabei einen niedrigeren Preis hat. Die Behandlung des verbleiten Eisenblechs ist indessen nicht so einfach, oder wenigstens muss es sehr vorsichtig behandelt werden, weil es sonst seine Eigenschaft des Nichtrostens verliert. Besonders ist darauf zu achten, dass die Bleioberfläche nirgends durch die Bearbeitung entfernt wird, also hauptsächlich darauf, dass unter keinen Umständen das Blech mit der Feile bearbeitet wird. Die geschnittenen Kanten müssen in Falze so eingefügt werden, dass sie bei der Verlötung vollständig gegen das Aeussere und den Innenraum des betreffenden Gegenstandes abgeschlossen werden. Auch das Löten beansprucht eine besondere Behandlung, weil sonst die Stellen nicht dauerhaft werden. Am besten behandelt man diejenigen Stellen, welche gelötet werden sollen, mit Glaspapier oder Schmirgelleinen, durch welches man die Oxydschicht der Bleioberfläche entfernt. Alsdann wird mittels des Lötkolbens oder der Flamme die Bleioberfläche verzinnt, und eine danach vorgenommene Lötung in gewöhnlicher Weise mit dem Lötkolben wird sich als ebenso dauerhaft erweisen, wie eine Zinklötung. Wenn man nicht alle geschnittenen Kanten in Falze verdecken kann, so thut man gut, dieselben wenigstens nicht nach innen, sondern nach aussen zu bringen, wo sie leichter, durch die Säuerung, vor Rost geschützt werden können als innen. Jede bleifreie Stelle des Eisenblechs, also entweder an Kanten oder an Stellen, auf welchen die Feile gearbeitet hat, wird natürlich sobald Luft oder lufthaltiges Wasser in das Innere kommt, durch Rost angegriffen, und das Durchrosten des verhältnismässig dünnen Bleches ist dann sehr bald die Folge. Dagegen wird man von hohlen Körpern aus verbleitem Eisenblech, welches nach obigen Regeln vorsichtig behandelt ist, eine unverwüstliche Dauerhaftigkeit und Sicherheit gegen Durchrosten erwarten konnen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Weiler, Prof. W. Wörterbuch der Elektrizität und des Magnetismus. Mit 816 Abbildungen. Leipzig. Verlag von Moritz Schäfer, Buchhandlung. Preis broschiert 12 Mk., gebunden 13,50 Mk.

Das reich illustrierte Werk enthält in alphabetischer Darstellung sämtliche auf dem Gebiet der Elektrizität und des Magnetismus vorkommende Ausdrücke, Zeichen-Abkürzungen u. s. w. Die Erklärungen sind in kurzer und prägnanter Form, jedoch hinreichend erschöpfend und ausführlich gehalten, so dass sie eine deutliche Definition des betreffenden Gegenstandes geben. Wo es nötig war, ist das Verständnis durch Abbildungen erleichtert, und es ist in diesem Buche ein Werk geschaffen, das jedem, der sich für Elektrotechnik interessiert, sowie auch dem Elektrotechniker selbst im gegebenen Falle als Nachschlagebuch wertvolle Dienste leisten wird. Es sei deshalb das Werk der Beachtung unserer Leser angelegentlichst empfohlen.

Dreher, Prof. Dr. Eugen. Die Grundlagen der exakten Naturwissenschaft im Lichte der Kritik. Mit dem Bildnis des Verfassers, einer Biographie und einem Anhang, betitelt: »Aus dem Briefwechsel Eugen Dreher s«. Dresden 1900. Verlag des »Apollo« (photogr. Litteratur) Franz Hoffmann.

Das vorliegende Werk ist in hohem Grade geeignet, die Aufmerksamkeit der gesamten wissenschaftlichen Welt, sowie aller naturwissenschaftlich interessierten Laien auf sich zu ziehen. Während wir uns angesichts der glänzenden äusseren Erfolge, die die moderne Naturwissenschaft gezeitigt hat, daran gewöhnt haben, die Untersuchung ihrer theoretischen Grundlagen zu vernachlässigen oder uns mit nicht genügend in die Tiefe gehenden Hypothesen zufrieden zu geben, durchleuchtet Eugen Dreher mit der Fackel der Kritik das Gesamtgebäude unserer physikalischen und chemischen Vorstellungen. Er spürt in geistvoller und tief eindringender Weise den Wegen nach, die der menschliche Geist eingeschlagen, um zu dem heutigen Standpunkte im Gebiete der exakten Naturwissenschaft zu gelangen. Aber nicht bei der kalten Kritik ist der Verfasser stehen geblieben; mit schöpferischer Geisteskraft hat er, zumal im Gebiete der Wärmelehre, neue Anschauungen entwickelt, neue Wege erschlossen, die unsern Trieb nach kausalgemässer Erkenntnis der Naturerscheinungen höher befriedigen, als es seitens mancher Hypothesen und Theorien geschieht, gegen die schon von anderer Seite Einspruch erhoben worden ist.

Weber, L. B., Ingenieur. **Installation und Berechnung elektrischer Anlagen.** Zum Selbststudium für jeden Techniker und mit Hilfe von Berechnungstabellen gemeinverständlich dargestellt auch für solche, die keine mathematische Vorbildung besitzen. Verlag von Ernst Wiest Nachf., Gesellschaft mit beschränkter Haftung, Leipzig. Preis 6 Mk.

Dieses Werk bedeutet eine recht erfreuliche Bereicherung der Fachlitteratur, denn es ist das erste, welches das schwierige Gebiet der Installation populär behandelt und damit vielen einen Weg zu selbständiger Arbeitsleistung und lohnender Thätigkeit weist.

Lahr, J. J. van, Privatdozent an der Universität Amsterdam. **Lehrbuch der mathematischen Chemie.** 1901. Leipzig. Verlag von Johann Ambrosius Barth. 7 M., geb. 8 M.

Wir empfehlen das vorliegende Werk allen denen, die sich auf Grund eines guten Leitfadens in das Wesen der mathematischen Chemie einarbeiten wollen. Dasselbe ist systematisch bearbeitet und enthält in 10 Kapiteln die hauptsächlichsten und wichtigsten Probleme der mathematischen Chemie behandelt.

Gertels, A., Ingenieur. **Die Elektricität, ihre Eigenschaften, Wirkungen und Gesetze.** Halle a/S. Verlag von C. O. Lehmann, 1901. Preis broch. 5 M., geb. 6 M.

Deutscher Acetylenverein. Methoden zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid. Halle a/S. Verlag von Carl Marhold. 1900. Preis 0,40 M.

GESCHÄFTLICHES.

Auf der internationalen Ausstellung für Feuerschutz und Feuerrettungswesen im Mai bis September 1901 zu Berlin-Charlottenburg-Halensee (Kurfürstendamm) ist ein neuartiges, ganz modernes Unternehmen in die grössere Oeffentlichkeit getreten, das Institut für Unfallverhütung und Arbeiterwohlfahrt, für Gewerbehygiene und Gewerbepolizeiwesen von Dr. Werner Heffter in Berlin NW. 52. In seinen »Winken für Gewerbeunternehmer« sagt G. R.-R. Dr. Sprenger, »dass Arbeitgeber, die eine Fabrik errichten und betreiben wollen, nicht nur die bau- und feuerpolizeilichen, sondern auch die bezüglichen Vorschriften der Gewerbeordnung genau kennen und erfüllen müssten.« In der Erkenntnis, dass eine Centralstelle fehlt, wo technisch-gewerbliche Ratschläge erteilt werden können, ohne dass dienstliche Rücksichten grosse Beschränkungen und nur zu sehr gebotene Vorsicht auferlegen, hat der frühere Gewerbeaufsichtsbeamte und jetzige polizeiliche Sachverständige Dr. Werner Heffter, Berlin NW. 52, Calvinstrasse 14, ein technisches Bureau für Unfallverhütung, Gewerbehygiene und Konzessionswesen eröffnet. Die mit interessantem Musterlager verbundene Geschäftsstelle liefert alles, was (besonders nach §§ 120a ff. der Gewerbeordnung) durch Gewerbeinspektion, Baubehörde, Bau-, Feuer-, und Sanitätspolizei, Dampfkesselüberwachungsverein oder Berufsgenossenschaft an Unfallschutz- und Feuerlöscheinrichtungen, an Heizungs-, Lüftungs- und Entstaubungsanlagen, an Wasch-, Bade- und Abortgelegenheiten für Fabriken, Handwerksbetriebe, Bergwerke und andere Arbeitsstätten gefordert oder empfohlen werden kann. Die auf der Hygiene-Ausstellung Posen 1901 schon mit der goldenen Medaille ausgezeichnete Firma befasst sich ausserdem mit der Beratung und Vertretung in allen gewerblichen Angelegenheiten, z. B. bei Errichtung konzessionspflichtiger Betriebe (auch Kesselanlagen), bei Rauch-, Abwasser- und Lärmbelästigung (rauchschwache Feuerungen, Schalldämpfer, Abwasserreinigung, Abfällebeseitigung usw.), schliesslich auch mit der Lieferung von Maschinen, Apparaten und Fabrikbedarfsartikeln. Neu aufgenommen sind jetzt die Abteilungen: »Ueberwachung elektrischer Anlagen« (auf Grund der Bestimmungen des Verbandes deutscher Elektrotechniker und der Privatfeuerversicherungsgesellschaften) und »Feuersicherheit gewerblicher Anlagen« (Erhöhung dieser Sicherheit zwecks Herabsetzung der Versicherungsprämie.)

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 7. 1. Oktober 1901.

VERFAHREN UND EINRICHTUNG ZUR GEWINNUNG VON AETZKALI DURCH FEUERFLÜSSIGE ELEKTROLYSE.

Von *Ch. E. Acker.*

Das nachstehend erörterte Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Aetzalkalien durch Behandlung von auf elektrolytrischem Wege hergestellten Legierungen aus Schwermetallen und Alkalimetallen in flüssigem Zustande mit Dampf, die aus dem deutschen Patent 78001 bekannt ist.

Während aber bei der Vautin'schen Einrichtung die Erreichung des Zweckes in befriedigender Weise dadurch unmöglich gemacht wird, dass einerseits für keine rationelle Erneuerung der Alkalimetalllegierung gesorgt ist, und dass andererseits der Dampf auf die Oberfläche der Alkalimetalllegierung geblasen wird, wobei die auf der Oberfläche sich bildende Aetzalkalischicht die Oxydation des Alkalimetalls bald verhindert, wird nach dieser Methode der Dampf in innigster Berührung mit der Alkalimetalllegierung durch ein Kanalsystem hindurchgeführt, wo er Zeit und Gelegenheit hat, das Alkalimetall zu Aetzalkali zu oxydieren, worauf die alkalimetallarme Legierung wieder in den elektrolytischen Zersetzungszustand zurückgeleitet wird. Dabei wird die lebendige Kraft des Dampfes selbst dazu benutzt, die Bewegung zu erzeugen. In letzterer Beziehung bietet das Verfahren eine gewisse Analogie zu dem im Patente 99958 beschriebenen Verfahren zum Abscheiden des Quecksilbers aus Alkaliamalgam. Während aber bei dem letztgenannten Verfahren die lebendige Kraft zur Zerstäubung des Alkaliamalgams benutzt wird, wodurch ein Kühlsystem zur Kondensierung der Reaktionsprodukte erforderlich wird, wird nach vorliegender Erfindung durch die Zirkulation in ununterbrochener Bahn die Wärme des Systems fast völlig bewahrt, überdies wird bei dem letztgenannten Verfahren eine wässerige Lösung von Aetzalkali gewonnen, während nach dem vorliegenden Verfahren wasserfreies Aetzalkali erhalten wird.

Das Wesen dieses Verfahrens besteht also in der Benutzung der lebendigen Kraft des zur Oxydation des Alkalimetalles dienenden Dampfes zur Erzeugung einer Zirkulation der in dem elektrolytischen Apparat gebildeten alkalimetallreichen Legierung durch ein Kanalsystem, welches eine Verbindung zwischen entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Apparates herstellt. Um die bei der Bildung des Aetzalkalis frei werdende Verbindungswärme für den Prozess nutzbar zu machen, kann der Teil des Kanalsytems, in welchem die Alkalimetallegierung her-

gestellt wird, angeordnet sein, so dass die Verbindungswärme in dem Masse, als sie frei wird, durch Leitung direkt dem Innern des elektrischen Ofens zugeführt wird.

Fig. 79 zeigt einen vertikalen Längsschnitt durch den Apparat;

Fig. 80 ist ein Querschnitt des Apparates nach der Linie *A-A* der Fig. 79, wobei gewisse Teile weggelassen sind;

Fig. 82 ist ein Querschnitt nach der Linie *B-B* der Fig. 79;

Fig. 83 ist eine Oberansicht eines Teiles

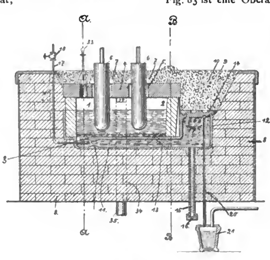


Fig. 79.

des Ofens und seiner Anode nebst dem Deckel für die Oeffnung, durch welche die Anode geht.

Gleiche Buchstaben bezeichnen gleiche Teile.

1 bezeichnet einen elektrolytischen Ofen, welcher irgend eine beliebige Form haben kann. Die Wände 2 des Ofens bestehen aus basischem Material, z. B. Magnesia, und ruhen auf einem Herd 3, welcher aus Eisen oder Stahl hergestellt sein kann.

Der Ofen ist oben durch einen Deckel 4

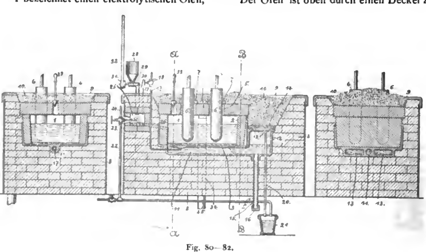


Fig. 80—82.

abgeschlossen, welcher zweckmässig aus feuerfestem Thon hergestellt wird. Dieser Deckel ruht auf den Wanden 2 und ist mit Oeffnungen 5 versehen, durch welche die Anoden 6 hindurchgehen. Als Material für die Anoden wird vorzugsweise Kohle gewählt. Die Oeffnungen 5 haben einen grösseren Durchmesser, als die Anoden und werden, soweit

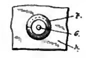


Fig. 83.

der von den Anoden nicht angefüllte Ringraum in Betracht kommt, von besonderen Deckeln 7 abgeschlossen, welche aus zwei Teilen in der Form von Halbringen hergestellt sind und die Anoden eng umschliessen.

Im Mauerwerk 8 des Ofens ist oberhalb des Deckels 4 eine Vertiefung 9 hergestellt, welche mit einer dicken Lage Salz 10 angefüllt ist.

Unter dem Herd 3 befindet sich nahe einer der Seitenwände des Ofens eine Rinne 11, welche mit dem Innern des Ofens in Verbindung steht. Die Rinne wird vorzugsweise mit dem Herd 3 aus einem Stück gegossen.

Die Rinne 11 reicht bis zum unteren Teil eines Gefässes 12, welches gleichfalls ein Teil dieses Gussstückes sein kann, aus welcher die Rinne und der Herd bestehen.

Der untere Teil des Gefässes 12 ist durch Kanäle 13 mit dem Ende des Innern des Ofens 1 verbunden, welches dem Ausgangspunkt der Rinne 11 entgegengesetzt ist. Wie aus Fig. 82 ersichtlich ist, sind die Kanäle 13 zu beiden Seiten der Rinne 11 angeordnet.

Ein abnehmbarer Deckel 14 schliesst oben das Gefäss 12 ab. Die oben erwähnte Vertiefung 9 reicht bis zu dem Deckel 14 herab.

Eine Röhre 15 geht vom unteren Ende des Gefässes 12 durch das Mauerwerk nach aussen; sie ist mit irgend einer Vorrichtung versehen, durch welche man den Ausfluss des Inhaltes des Gefässes 12 regeln kann. Als eine solche Vorrichtung dient bei dem auf der Zeichnung dargestellten Apparat eine auf das freie Rohrende aufgesetzte Kappe 16.

Die Röhre 15 kann das negative Polende des Ofens sein.

17 bezeichnet eine Dampfröhre, welche mit einem Regelungshahn 18 versehen ist und in die Rinne 11 hineinragt, nahe demjenigen Ende dieser, welches in Verbindung mit dem Ofen 1 steht. Die Rinne 11 besitzt zweckmässig nahe der Eintrittsstelle der Dampfröhre eine Einschnürung, um eine Wirkung analog der eines Injektors zu verursachen.

In der Unterseite des Deckels 14 des Gefässes 12 befindet sich eine Vertiefung 19. Von dieser Vertiefung 19 führt eine Röhre 20 aus Eisen oder Stahl abwärts durch das Mauerwerk aus dem Ofen heraus, um in ein Gefäss 21 einzumünden.

Ein Stöpsel 33, welcher in ein Loch im Deckel 4 passt und mit einer Handhabe versehen ist, die über die Salzlage 10 hinausragt, kann benutzt werden, um Salz direkt in den Hauptofen einfliessen zu lassen.

Vom oberen Teil des Ofeninnern 1 führt ein Kanal 34 durch das Mauerwerk, an den sich eine Röhre 35 anschliesst.

Es soll fortwährend genügend Salz in der Vertiefung 9 vorhanden sein, um einen dichten Abschluss für die Deckel 4 und 14 zu bilden.

Um den Betrieb einzuleiten, verfährt man zweckmässig so, dass man geschmolzenes Blei durch eine der Anodenöffnungen 5 in genügender Masse eingiebt, um die Rinne 11 zu füllen und den Herd 3 zu bedecken. Zu diesem Zweck muss natürlich eine der Anoden und deren Deckel 7 zeitweilig entfernt werden.

Gleich darnach kann das Salz, z. B. Chlornatrium, in geschmolzenem Zustand, in gleicher Weise wie das Blei, hinzugegeben werden. Hierauf wird die Anode mit ihrem Deckel wieder eingesetzt und der elektrische Strom geschlossen.

Wenn das Verfahren im vollen Gang ist, wird Salz auf irgend eine passende Weise eingeführt.

Durch die Wirkung des elektrischen Stromes wird das Salz zersetzt, und es bildet sich eine Legierung von Blei und Natrium. Der unter Druck aus der Röhre 17 entweichende Dampf verursacht eine lebhafte Zirkulation durch die Rinne 11 nach dem Gefäss 12. Der Dampf wird durch das Natrium in der Legierung während des Durchganges durch die Rinne 11 zersetzt, wobei sich Aetznatron und Wasserstoff bilden, während gleichzeitig die Legierung arm an Leichtmetall wird.

Durch die Rinne 11 fliessen Aetznatron, leichtmetallarme Legierung und Wasserstoff nach dem Gefass 12, wo eine Scheidung

stattfindet. Leichtmetallarme Legierung oder Blei gehen von dem Gefäss 12 durch die Rinne 13 nach dem Innern des Ofens 1, wo die Legierung bezw. das Blei wieder als Kathode dient und Natrium aufnimmt. Von dem Gefäss 12 entweicht der Wasserstoff durch die Röhre 20 in das Gefäss 21. In dieses Gefäss 21 fliesst auch das Aetznatron.

Wie schon angedeutet, kann der Inhalt des Ofens zu irgend einer Zeit durch die Röhre 15 entfernt werden.

Chlorgas entweicht durch den Kanal 34 und die Röhre 35.

Die durch das oben beschriebene Verfahren gewonnenen Aetzalkalien sind wegen der hohen Hitzegrade, bei denen sie sich bilden, praktisch wasserfrei.

Charakteristisch für das neue Verfahren und die Einrichtung zu seiner Durchführung ist, dass die lebendige Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Zirkulation in derselben Richtung durch eine endlose Bahn nutzbar gemacht wird, wodurch zugleich eine langandauernde, innige Berührung zwischen Dampf und Alkalimetalllegierung erreicht wird. Bei dieser Zirkulation findet in dem einen Teil der endlosen Bahn, in dem Herd des Hauptofens, wo das geschmolzene Metall in Berührung mit dem Elektrolyten sich befindet, eine Zersetzung des Elektrolyten und eine Bildung einer Alkalimetallegierung statt, welche in einem anderen Teil der endlosen Bahn durch eingeführten Dampf oxydiert wird und, nach Abscheidung des Aetzalkalis und des Wasser-

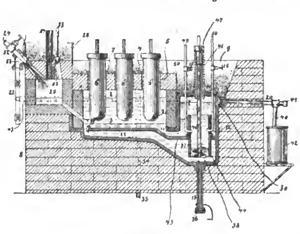


Fig. 84.

stoffes, wieder in den Herd des Hauptofens ein- und an der oder den Anoden vorübergeführt wird.

Wenn das Verfahren im Vorstehenden auch an der Hand des besonderen Falles der Herstellung von Aetznatron und Chlorgas erläutert worden ist, so ist es doch nicht auf dieses Anwendungsgebiet beschränkt; die Erfindung kann vielmehr auch zur Herstellung anderer Aetzalkalien und anderer Gase benutzt werden.

Durch das vorstehend beschriebene Verfahren wird eine innige Berührung zwischen Dampf und Alkalimetalllegierung beim Durchgange durch das Kanalsystem erzielt und gleichzeitig die lebendige Kraft zur Erzeugung der Zirkulation durch das Kanalsystem und den elektrolytischen Ofen nutzbar gemacht.

Anstatt den Dampf in das beiderseitig mit entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Ofens kommunizierende Kanalsystem so einzuleiten, dass er selbst und er allein die zur Aufrechterhaltung der Zirkulation erforderliche Kraft liefert, kann die bewegende Kraft entweder ganz oder teilweise aus einer anderen Quelle, nämlich einer mechanischen Bewegungsvorrichtung hergenommen werden, wobei das Verfahren des Haupt-Patentes nur insoweit zur Anwendung kommt, als der Dampf beim Durchgange durch das Kanalsystem die Oxydation des Alkalimetalls der Legierung bewirkt.

Eine Einrichtung zur Durchführung des abgeänderten Verfahrens ist in der bei-

liegenden Zeichnung (Fig. 84) dargestellt: — Die Einrichtung stimmt, abgesehen von einer abweichenden Anordnung des mit entgegengesetzten Enden des elektrolytischen Ofens kommunizierenden Kanalsystems, in welchem die Zersetzung des Alkalimetalles der Legierung stattfindet, und von gewissen Zusatzeinrichtungen, im wesentlichen mit der Einrichtung des Haupt-Patentes überein. Wie in diesem ist der elektrolytische Ofen wiederum mit 1, seine Wände mit 2, der Herd, auf welchem letztere ruhen, mit 3 bezeichnet.

Der Hauptdeckel des Ofens trägt die Bezeichnung 4; er ist mit Oeffnungen 5 zur Aufnahme der Anoden 6 versehen, welche letzteren von Deckeln 7 eng umschlossen sind, welche den frei gebliebenen Teil der Oeffnungen 5 überdecken. In dem Mauerwerk 8 des Ofens ist oberhalb des Deckels 4 eine Vertiefung 9 hergestellt, in welcher sich eine dicke Lage Salz 10 befindet.

Unter dem Herd 3 des Ofens 1 befindet sich nahe einer der Seitenwände des letzteren eine Rinne 11, welche mit dem Ofeninneren in Verbindung steht. Zwecksmässig wird die Rinne 11 mit dem Herd 3 aus einem Stück gegossen. Die Rinne 11 reicht bis zum unteren Teil eines Gefässes 12, welches leztere gleichfalls ein Teil des Gussstuckes sein kann, aus welchem die Rinne 11 und der Herd 3 bestehen.

Ein abnehmbarer Deckel 14 schliesst oben das Gefäss 12 ab; die erwähnte Vertiefung 9 im Mauerwerk des Ofens reicht bis zu diesem Deckel herab. Eine Röhre 15 führt vom unteren Ende des Gefässes 12 aus dem Ofenmauerwerk heraus und ist mit irgend einem Mechanismus versehen, durch welchen man den Ausfluss des Inhaltes des Gefässes 12 kontrollieren kann. In dem bezeichneten Fall ist eine Kappe 16 zu dem Zweck angewendet. Die Röhre 15 kann das negative Polende des Ofens sein.

Der Herd 3 besitzt einen Auslaufer 43, welcher den Boden des Gefässes 12 bildet. Wie die Zeichnung erkennen lässt, liegt der Boden des Gefässes 12 tiefer als der Boden des Ofens 1. Eine Rinne 13 verbindet die unteren Teile des Ofens 1 und des Gefässes 12.

Unter dem Gefäss 12 ist eine Vertiefung 44. in welche die Rinne 11 mündet, die, wie erwähnt, an ihrem anderen Ende mit dem Ofen 1 in Verbindung steht. Wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, liegt die Vertiefung niedriger als die Rinne 11.

Vom oberen Teil des Gefasses 12 ragt eine Röhre 20 seitlich heraus; diese ist zweckmässig beinahe horizontal, mit einer leichten Neigung nach dem äusseren Ende.

Die Röhre 20 schliesst sich mit Vorteil an eine Oeffnung 30 in der aufrechten Wand des Gefässes 12 an; die Oeffnung 30 wird von einer schrägen Durchbohrung der Gefässwand gebildet, deren innere Mündung tiefer liegt als die äussere. Aetzalkalien, welche sich in dem Gefäss 12 ansammeln, sollen durch die Röhre 20 abgeführt werden, während ein Entweichen des Wasserstoffes durch die schräge Durchbohrung 30 verhindert ist. Der Wasserstoff steigt in den oberen Teil des Gefässes 12 und wird durch eine Röhre 45 abgeführt.

Eine abnehmbare Kappe 41 ist auf das äussere Ende der Röhre 20 aufgesetzt und gestattet, die Röhre zu öffnen und Hindernisse oder Verstopfungen zu beseitigen. Eine Zweigröhre 40 ragt von der Röhre 20 in die Trommel 42.

37 bezeichnet eine röhrenförmige Leitung oder ein Rohrstück, welches an beiden Enden offen und senkrecht innerhalb des Gefässes 12 und der Vertiefung 44 angeordnet ist, und zwar in einer solchen Höhenlage, dass es weder in Berührung mit dem Boden der Vertiefung 44 noch mit dem Deckel des Gefässes 12 ist.

In Fig. 84 ist das Rohrstück 37 mit einer Umfangsrippe versehen, welche auf dem Boden des Gefässes 12 ruht.

38 bezeichnet einen Zirkulationsmechanismus, welcher zweckmässig aus einer Schraube besteht, die im unteren Teil des Rohrstückes 37 angeordnet ist. Diese Schraube ist auf einer Welle 46 befestigt, die mit einem Stirnlager 47 versehen ist, mit welchem sie auf dem oberen Ende einer Röhre 48 läuft. Die Röhre 48 ist in den Deckel 14 des Gefasses 12 geschraubt.

Die den Zirkulationsmechanismus tragende Welle 46 kann durch eine beliebige Kraft in Umdrehung versetzt werden, doch ist darauf zu achten, dass die Richtung der Drehbewegung der Welle 46 eine solche ist, dass der Zirkulationsmechanismus in dem Rohrstück 37 eine Zirkulation nach oben verursacht.

49, 50 bezeichnen Dampfröhren, welche mit Regelungshähnen 18 versehen sind, abwärts durch den Deckel 14 des Gefässes 12 gehen und dann seitlich in das Rohrstück 37 münden, und zwar ungefahr in der Mitte zwischen dessen beiden Enden.

Die Dampfröhre 49 mündet, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, in einer ungefahr horizontalen Richtung in das Rohrstück 37, so dass der Dampf, welcher dieser

entströmt, entweder gar keinen oder doch nur einen unbedeutenden Einfluss auf die Erzeugung der Zirkulation in Rohrstück 37 ausüben kann. Die Dampfröhre 50 dagegen mündet in das Rohrstück 37 in einer nach oben geneigten Richtung, so dass der Dampf, welcher dieser entströmt, dazu beitragen wird, in dem Rohrstück 37 eine Zirkulation nach oben zu befördern. Doch könnte von dieser Beförderung der Zirkulation durch die lebendige Kraft des Dampfes auch Abstand genommen werden, vorausgesetzt, dass die Förderwirkung des Zirkulationsmechanismus 38 genügend stark ist.

Um den Betrieb einzuleiten, kann geschmolzenes Blei durch eine der Anodenöffnungen 5 im Ofendeckel 4 eingeführt werden, und zwar in einer Menge, welche genügend ist, die Rinne 11 zu füllen und den Herd 3 zu bedecken. Eine der Anoden 6 muss natürlich zu diesem Zweck zeitweilig entfernt werden. Gleich danach kann das zur Anwendung kommende Salz, z. B. Chlornatrium, in geschmolzenem Zustand eingegeben werden. Dann wird die zeitweilig entfernte Anode wieder eingesetzt und der volle elektrische Strom hindurchgeschickt. Durch den elektrischen Strom wird das Salz zersetzt, das entstehende Leichtmetall legiert sich mit dem als Kathode dienenden flussigen Schwermetall und wird durch die Rinne 11 fortgeführt und von der Zirkulationsvorrichtung 38 durch die Röhre 37 hindurchgetrieben. Das sich bildende Gas (Chlor) entweicht durch die Gasleitungen 34 und 35. Unter der Einwirkung des aus den Röhren 49 und 50 ausströmenden Dampfes wird ein Teil des in der Legierung befindlichen Alkalimetalls in Aetzalkalien umgewandelt. Demzufolge fliessen durch das Rohrstück 37 Aetznatron, leichtmetallarme Legierung und Wasserstoff in das Gefass 12, in welchem eine Scheidung stattfindet. Leichtmetallarme Legierung oder Blei geht durch die Rinnen 13 zurück in den Hauptofen, um dort wiederum als Kathode zu dienen und Natrium aufzunehmen.

Wasserstoff geht vom oberen Teil des Gefasses 12 durch die Röhre 45 in eine Röhre 22, die ihn in eine Kammer 51 leitet, in welche auch eine Luftröhre 24 in einer Düse ausmündet. Zur Regelung der Luftzufuhr durch die Röhre 24 dient ein Ventil 52.

Das Wasserstoffluftgemisch verbrennt in einem Nebenofen 25, in welchem das Salz, das im Hauptofen zersetzt werden soll, durch eine Oeffnung 53, die durch einen beweglichen Deckel 33 abgeschlossen werden kann, eingegeben wird.

Eine Menge Salz wird fortwährend in dem Kasten 28 über dem Nebenofen bewahrt. Wenn erwünscht, kann irgend eine event. automatische Salzzuführungsvorrichtung an Stelle der Oeffnung 53 und deren Deckel 33 oder in Verbindung mit diesen angewendet werden. Verbrennungsprodukte können vom Ofen durch eine Röhre 54 entweichen.

Nachdem das Verfahren in vollem Gange ist, kann geschmolzenes Salz aus dem Nebenofen 25 durch eine Rinne 55 in den unteren Teil des Hauptofens 1 eingeführt werden.

Der Inhalt der Vertiefung 44 kann zu irgend einer beliebigen Zeit durch Röhre 15 entfernt werden.

Der Inhalt des Ofens 1 muss in flüssig geschmolzenem Zustand erhalten werden. Die hierzu erforderliche Hitze wird zweckmässig durch eine passende Intensität des elektrischen Stromes erzeugt, wodurch die Anwendung einer grösseren elektromotorischen Kraft notwendig wird, als der der blossen Zersetzung des geschmolzenen Salzes entspricht.

Das nachstehend erörterte Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Aetzalkalien und Halogengasen durch Behandlung von auf elektrolytischen Wege hergestellten Alkalimetalllegierungen mit Dampf und bezweckt, die zur Durchführung des Prozesses von aussen hinzuzuführende Wärmeenergie durch Benutzung der Wärmekraft des bei dem Verfahren gebildeten Wasserstoffes nach Möglichkeit herabzusetzen. Um die Warmeenergie des Prozesses unter Benutzung der Heizkraft des Wasserstoffes nach Möglichkeit zusammenzuhalten, wird die Verbrennung des bei der Durchführung des Prozesses frei werdenden Wasserstoffes in einem neben dem elektrolytischen Zersetzungsbehälter für das Kochsalz angeordneten Nebenschmelzofen, welcher mit dem Zersetzungsbehälter kommuniziert, in unmittelbarer Berührung mit dem für die Elektrolyse bestimmten Salz vorgenommen.

Bei dieser Einrichtung wird die Wärmekraft des Wasserstoffes sofort an Ort und Stelle ausgenutzt und wieder in den elektrolytischen Zersetzungsbehälter, in welchem das durch Elektrolyse zu zersetzende Salz ohnehin im geschmolzenen Zustand erhalten werden muss, übergeführt.

Eine dem Verfahren entsprechende Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkalien und Halogengasen ist die in den Figuren 80 bis 82 dargestellte und in ihrem Wesen bereits beschriebene. Die Einrichtung entspricht, abgesehen von der Anordnung des

Nebenofens zum Schmelzen des Salzes durch eine Wasserstoffflamme, völlig der beschriebenen.

Die Alkalimetalllegierung wird in dem elektrolytischen Ofen erzeugt, dessen Seitenwände 2 auf einem Boden 3 ruhen und der nach oben durch einen Hauptdeckel 4 mit Durchbrechungen 5 für den Durchtritt der Anoden 6 versehen ist, welche letzteren von Nebendeckeln 7 behufs völligen Abschlusses der Oeffnungen 5 umgeben sind.

Die Oxydation des Alkalimetalles der Legierung erfolgt in dem Kanal 11, der in das Gefäss 12 mündet, aus welchem die Kanäle 13 nach dem elektrolytischen Ofen zurückführen. Dampf wird durch eine Röhre 17 mit Regulierventil 18 eingeleitet. Die Scheidung des Aetzalkalis von der alkalimetallarmen Legierung erfolgt in dem Gefäss 12, dessen abnehmbarer Deckel 14 auf der Unterseite eine Vertiefung 19 besitzt, von welcher eine Röhre 20 nach einem Behälter 21 führt. Die Röhre 20 dient zur Ableitung des während des Prozesses gebildeten Aetzalkalis und Wasserstoffes.

Vom oberen Teile des Gefässes 21 geht eine Röhre 22 nach dem Brenner 23, welcher auch mit einer Luftröhre 24 in Verbindung steht, ungefähr in der Art eines Knallgasgebläses, und welche im vorliegenden Falle dazu dient, eine kleine Saugung herzustellen, um dem Brenner Wasserstoff zuzuführen. Ein Hahn kontrolliert den Brenner. Der Brenner 23 ist einem kleinen Nebenschmelzraum 25 zugeordnet, welcher im Mauerwerk des Ofens ausgespart ist und welcher mit dem Ofen 1 durch einen Kanal 26 in Verbindung steht. Der Kanal 26 ist zweckmässig so geneigt, dass das Ende, welches mit dem Hauptofen in Verbindung steht, immer vom Inhalt des lezteren bedeckt ist. Das geschmolzene Salz im Nebenofen wird gewöhnlich das gleiche Niveau haben, wie der Inhalt des Hauptofens 1, da bei jedem Steigen des Niveaus im Nebenofen ein Zufluss in dem Hauptofen 1 stattfindet. Eine Röhre 27, vom oberen Teile des Nebenofens ausgehend, führt die Verbrennungsgase ab.

Das Salz, welches im Ofen zersetzt werden soll, wird von einem Behälter 28 durch eine Schraube 29 in eine Röhre 30 gebracht, welche nach dem Schmelzofen 25 führt, und kann dann gleichmässig im geschmolzenen Zustand dem elektrolytischen Ofen zugeführt werden. Eine Riemscheibe 31 auf der Welle der Schraube 29 wird durch einen Riemen 32 in Bewegung versetzt, welcher letztere seinerseits durch einen beliebigen Motor angetrieben wird. Ein Stöpsel 33, welcher in ein Loch im Deckel 4 passt und mit einer Handhabe versehen ist, die über die Salzlage 10 hinausragt, kann benutzt werden, um Salz unmittelbar in den Hauptofen einfliessen zu lassen; dadurch ist eine unabhängige Salzzuführung ermöglicht.

Von dem oberen Teile des Ofeninnern 1 führt ein Kanal 34 durch das Mauerwerk; dieser steht mit einer Röhre 35 in Verbindung und dient zum Ableiten des bei der elektrolytischen Zersetzung sich bildenden Halogengases.

Die im elektrolytischen Ofen gebildete Alkalimetalllegierung wird in dem Kanal 11 durch den in diesen eingeleiteten Dampf zersetzt. Im Gefass 12 scheidet sich das gebildete Aetzalkali von der leichtmetallarmen Legierung und fliesst zusammen mit dem freigewordenen Wasserstoff durch die Röhre 20 nach dem Behälter 21 ab, während die alkalimetallarme Legierung durch die Kanäle 13 nach dem elektrolytischen Ofen zurückfliesst.

Der Wasserstoff strömt aus dem Behälter 21 durch das Rohr 22 ab, um in dem Nebenofen 25 verbrannt zu werden und zur Schmelzung des zur Speisung des Hauptofens erforderlichen Salzes zu dienen.

GEWINNUNG VON FERROSILICIUM MITTELST ELEKTRIZITÄT.

Von *Gustave Gin*, Ingenieur-Elektrometallurge in Paris.

Rolle des Siliciums bei Bessemerprocess.

Die Gewinnung des schmiedbaren Eisens nach dem Bessemerverfahren beruht bekanntlich auf der Oxydation der im geschmolzenen Roheisen enthaltenen diversen fremden Bestandteile mittels Luft, welche durch das Roheisen hindurchgeblasen wird. Unter der Einwirkung der Luft wird zunächst das Silicium oxydiert, dann succesive das Mangan, Eisen und Kohlenstoff, endlich der Phosphor, den man vermittelst Aetzkalk oder basischer Stoffe, die als Futter verwendet

oder als Zuschlag in das Bad eingetragen werden, abscheidet.

Die Oxydation des Siliciums giebt Kieselerde, die sich mit den Eisen- und Manganoxyden zu einem sehmelzbaren Silikat oder Schlacke vereinigt. Die erste Wirkung des Siliciums (zu der in gleicher Weise das Mangan beiträgt) besteht also darin, dass es das gebildete Eisenoxyd hindert, in Lösung zu bleiben und ein technisch nicht verwendbares Eisen zu geben. Aber die wichtigste Bedeutung hat das Silicium für den Bessemerprozess dureh die grosse Wärmemenge, welche bei seiner Oxydation frei wird und, ohne Hilfe anderen Brennmaterials, hinreicht, das Metallbad flüssig zu erhalten. 1 % Silicium im Roheisen entwickelt bei seiner Verbrennung 7830 Kalorien, welehe insgesamt in dem Bade bleiben und imstande sind, die Temperatur desselben um 300° zu erhöhen, während durch die Oxydation von 1 % Kohlenstoff nur 2473 Calorien entwickelt werden, die grösstenteils, ohne die Temperatur des Bades in merkbarer Weise zu ändern, mit der gasförmigen Verbrennungsproduktion entweichen.

Aus diesem Grunde eignet sich das weisse Roheisen, welehes den Kohlenstoff gänzlieh in gebundenem Zustande enthält, schleeht für den Bessemerprozess, man macht es dazu geeignet, indem man es mit Ferrosilicium vermengt.

Bedeutung des Siliciums beim Gusseisen.

Im Jahre 1885 hat Turner, als er wachsende Mengen Silicium zu wenig gekohltem Gusseisen hinzuthat, gefunden, dass bei gleichen Verhältnismengen von Kohlenstoff das Silicium dem Gusseisen in Dosis von 1 % die grösste rückwirkende Festigkeit und in der Dosis von 2 % die grösste Zugfestigkeit verleiht.

Unter Anwendung der Beobaehtungen von Turner ist es Wood & Stad gelungen, graues Gusseisen durch direkte Umwandlung aus weissem Roheisen vermittelst passender Zusätze von Silicium herzustellen.

In Frankreich hatte zuerst Gautier den Gedanken, dass Ferrosilicium mit dem gewöhnlichen weissen Roheisen durch direkte Verschmelzung im Kupolofen zu vereinigen.

Verwendung des Siliciums für Stahl.

Man hat lange geglaubt, dass das Silicium den Stahl brüchig macht, aber man hat seither erkannt, dass diese Vergrösserung der Sprödigkeit nur eintritt, wenn Kohlenstoff dabei im Uebermass vorhanden ist.

Unter bestimmten Bedingungen verleiht es im Gegenteil eine vermehrte Festigkeit und grössere Härte und man benutzt gegenwärtig das Ferrosilicium zur Herstellung gewisser Stahlsorten, die im Flammofen oder in der Bessemerbirne erhalten werden.

Betrachtung der in der industriellen Eisenlegierung enthaltenen Siliciumverbindungen.

Je reicher ein Ferrosilicium an Silicium ist, um so kräftiger und vollkommener ist seine Wirkung, und dieser Umstand erklart, dass man seit Beginn der elektrisehen Herstellung des Ferrosiliciums sich bemüht hat, Legierungen mit einem so hohen Gehalt wie möglich herzustellen.

Diese Notwendigkeit, siliciumreiche Legierungen zu fabrizieren, hat uns veranlasst, nieht nur die Konstitution dieser Zusammensetzungen, sondern auch die gewerblichen Mittel ihrer Herstellung zu studieren. Die Ergebnisse unserer Beobachtungen und ziemlieh lange erstreckten Fabrikationsversuehe haben wir in der naehstehenden Abhandlung zusammengestellt mit dem einzigen Zwecke, die Entwickelung eines interessanten Zweiges der elektrometallurgischen Industrie zu fördern.

Siliciumverbindungen des Eisens.

Die folgende Tabelle enthält als Silicide des Eisens, deren Vorkommen möglieh erscheint.

		% Silicium	% Eisen
Fe = Si ⁄ Fe | Fe	$Fe_3\,Si$	14,286	85,714
Fe = Si = Fe	$Fe_2\,Si$	20	80
⁄ Fe ⁄ Si = Si | | Fe — Fe	$Fe_3\,Si_2$	25	75
⁄ Fe ⁄ Si = Si ⁄ Fe ⁄	$Fe_2\,Si_2$	33,333	66,667
⁄ Fe ⁄ Si = Si	$Fe\,Si_2$	50	50

1. $Fe_3\,Si$. — dieses Silicid ist nicht studiert worden, und sein Vorkommen ist nieht gewiss. Es scheint gleichzeitig mit dem Silicid $Fe_2\,Si$ in dem 10 proc. Ferrosilicium vorhanden zu sein, das im Hochofen gebildet wird.

2. Fe_2Si. — Dieses Silicid ist von Hahn im amorphen und von Moissan[1]) im krystallierten Zustande dargestellt worden.

Moissan hat es im elektrischen Ofen durch direkte Einwirkung von krystallisiertem Silicium auf Eisen und Eisenoxyd erhalten.

Physikalische Eigenschaften. Das Silicid Fe_2Si krystallisiert in glänzenden Prismen, welche Metallglanz haben und deren Farbe eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Silbers hat; es ist leichter schmelzbar als Eisen.

Chemische Eigenschaften. Es wird nicht von Schwefelsäure und Salpetersäure, in fein zerriebenem Zustande von Chlorwasserstoffsäure langsam angegriffen. Königswasser löst es ein wenig schneller unter Bildung von Silicium, Fluorwasserstoffsäure greift es energisch an.

Bei lebhafter Rotglut wird es von einem Chlorwasserstoff- oder Chlorstrom angegriffen.

Bei Gegenwart einer konzentrierten und kochenden Lauge von Aetznatron bildet sich Natriumsilikat und Eisenoxyd, welches in der Flüssigkeit suspendiert bleibt.

Lebeau[2]) hat dieses Silicid in gezackten Krystallen isoliert, indem er eine Mischung von einem Teil Eisen und zwei Teilen technischen Kupfersilicids mit 10% Silicium in einem Tiegel von ausgefuttertem Porzellan innerhalb eines Doulton'schen Tiegels in einem Windofen behandelte. Erhitzt man mehrere Stunden lang bei einer erhöhten Temperatur, so erhält man einen geschmolzenen Bodensatz, aus dem man die Silicidkrystalle durch Auflösung des überschüssigen Kupfers und Eisens mittels 10 procentiger Salpetersäure erhält.

Das Silicid Fe_2Si ist von Carnot und Gontal aus dem im Hochofen gebildeten Ferrosilicium isoliert worden.

Lebeau hat es ebenfalls in den Proben von Ferrosilicium gefunden, das Korda, Chef der elektrischen Abteilung der Compagnie de Fives-Lille, im elektrischen Ofen hergestellt hat.

3. Fe_3Si_2. — Dieses Silicid, welches 25% Silicium enthält, ist von Valton 1871 im Laboratorium der Fabrik zu Terrenoire dargestellt worden, indem er im Tiegel eine Mischung von gepulvertem Quarz, Gusseisen-Feilspänen und Holzkohle zusammenschmolz.

Es ist darauf auch von Chalmot[3]) aufmerksam gemacht worden bei den Ferrosiliciumsorten, die von der Willson Aluminium-Compagnie in der Fabrik von Holcomb Rock fabriziert worden sind.

Ich selbst habe es 1899 in ziemlich beträchtlicher Menge darstellen können und fabriziere es laufend in der Fabrik zu Meran (Oesterreich-Tirol).

Es tritt in Gestalt von tetraedrischen Krystallen auf, deren Kanten zu grossen Seitenflächen abgestumpft sind, von der Weisse eines etwas grauen Silbers, ist wenig zerbrechlich und ritzt Glas; sein spezifisches Gewicht ist ca. 6,7.

Es wird von den Säuren, ausser von Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen; Chlor und Chlorwasserstoffsäure greifen es bei lebhafter Rotglut an. Bei der Temperatur, in der sich Calciumcarbid bildet, dissociiert es sich, indem es Fe_2Si und Silicium, das sich verflüchtigt, ergiebt.

4. Fe_2Si_2 — dieses Silicid ist in krystallisiertem Zustande von Frémy erhalten, als er bei Rotglut die Reduktion von Chlorsilicium durch Eisen vornahm.

Das Silicid tritt auf in Gestalt von tetraedrischen Krystallen mit der weissen Farbe eines gelblichen Silbers. Es ist in den Säuren mit Ausnahme von Chlorwasserstoffsäure unlöslich und wird von geschmolzenen Kalium angegriffen.

5. $FeSi_2$ — Dieses Silicid ist das reichste, welches erhalten worden ist; es enthält 50% Silicium. Es ist zuerst von Hahn[1]) dargestellt worden.

Auch von Chalmot ist darauf aufmerksam gemacht worden. Ich habe es in krystallisiertem Zustande zu Beginn des Jahres 1900 dargestellt, indessen bisher noch nicht Zeit gehabt, es vollständig zu studieren. Aber ich habe bereits festgestellt, dass es sich nur bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur herstellen lässt. Bei der Temperatur des Caliumcarbidofens dissociiert es sich und verliert durch Verflüchtigung 3/4 seines Siliciumgehaltes, wobei das Silicid Fe_2Si zurückbleibt. Aus diesem Grunde hat auch Moissan sein Vorkommen nicht feststellen können. Auch Lebeau hat es nicht durch Einwirkung von Eisen auf Kupfersilicid darstellen können, weil sich dabei ein mit der Bildung von Fe_2Si unvereinbares chemisches Gleichgewicht ergiebt. Wenn man nämlich das Silicid $FeSi_2$ in Kupfer schmelzen lässt, zersetzt sich das siliciumreiche $FeSi_2$, wobei sich Fe_2Si bildet und das freigewordene Silicium sich mit dem Kupfer vereinigt.

[1]) Comptes rendus 1895.
[2]) Comptes rendus. 1900.
[3]) Moniteur Quesneville. 1899.

[1]) Ann. d. Chem. u. Phys. CXXIX.

Um zu resumieren, so ist das Vorkommen des Silicids Fe_3Si nicht einwandsfrei nachgewiesen, man kennt bestimmt nur die Verbindungen Fe_2Si, Fe_3Si, Fe_3Si_2, $FeSi_2$. Vielleicht wird man auch durch eine genauere Untersuchung noch dazu kommen, aus dieser Aufstellung das Silicid Fe_3Si_2 fortzulassen, welches möglicherweise nur die isomorphe Zusammensetzung

$$2\,Fe_2Si + Fe_2Si_2 = 2\,Fe_2Si_2$$

ist.

Obgleich die Eigenschaften der einzelnen Silicide des Eisens wenig verschieden sind, kann man sie allgemein durch die folgenden Ergebnisse charakterisieren.

Bei hoher Temperatur ist das Moissansche Silicid Fe_2Si am beständigsten; die übrigen Ferrosilicium-Verbindungen dissociieren sich bei einer erhöhten Temperatur, und zwar ist, je beträchtlicher der Gehalt an Silicium ist, hierzu um so geringere Temperaturerhöhung erforderlich.

Das spezifische Gewicht nimmt mit dem Gehalt an Silicium ab.

Die Härte des 10 procentigen Ferrosiliciums ist geringer als 5, die von Fe_2Si nahezu 6, die von Fe_3Si_2 gleich 7.

Der Schmelzpunkt erhöht sich mit dem Gehalt an Silicium. Nach Osmond ist die Schmelztemperatur des 10 procentigen Ferrosiliciums 1130°. Das 50 procentige Silicid schmilzt nicht bei einer Temperatur unter 1400°.

Die niederen Silicide sind magnetisch; ihre magnetische Empfindlichkeit nimmt ab, wenn ihr Gehalt an Silicium wächst; sie ist sehr schwach für Fe_2Si_2 und für $FeSi_2$ gleich Null. Für die weniger siliciumreichen Zusammensetzungen ist die Proportionalität hinreichend, um annähernd den Gehalt eines pulverisierten Ferrosiliciums durch einfache Untersuchung mit einem Magnet schätzen zu können.

Dieses Verfahren zur schnellen Bestimmung des Mengenverhältnisses ist von Laforest, Chemiker im Laboratorium der Meraner Fabrik, ersonnen worden.

Er hat festgestellt, dass ein bestimmter Magnet von einem 15 procentigen Ferrosilicium 75 g, von einer anderen 25 procentigen Legierung nur 10 g hebt. Bei 30% hebt der Magnet nichts mehr.

Es genügt daher einen Magnet zu tarieren, indem man seine Tragkraft für Legierungen von bekannter Zusammensetzung bestimmt, um für die in einer Fabrik zu bewirkenden Klassierungen ein schnelles und hinreichend genaues Untersuchungsmittel zur Verfügung zu haben.

Technische Herstellung des Ferrosiliciums.

Die Fabrikation des Ferrosiliciums in der Fabrik zu Meran ist unter der geschickten Leitung Rancon's begonnen worden, indem man zunächst soweit als möglich die Zustände der Fabrikation im Hochofen herstellte.

In den steiermärkischen Hochöfen verwendet man folgende Mischung:

Zerkleinertes Eisen	1000 kg
Quarz	410 »
Coaks	940 »

Für die elektrische Herstellung haben wir folgende Verhältnismengen benutzt:

Zerkleinertes Eisen	1000 kg
Quarz	410 »
Coaks	398 »

Die Rohstoffe zeigten folgende Zusammensetzung.

1. Zerkleinertes Eisen:	
Fe	71,90%
Flüchtige Stoffe (Wasser, Fett, Teer etc.)	4,80%
Sauerstoff und quantitativ nicht bestimmte Bestandteile	23,30%
2. Quarz	
SiO_2	91,30%
Verschiedenes	8,70%
3. Coaks	
Gesamter Kohlenstoff	63,90%
Feuchtigkeit	19,65%
Asche	16,45%

Die Inbetriebsetzung des Ofens ist sehr leicht gewesen und der normale Betrieb nach ungefähr einer halben Stunde erreicht worden.

Die Energiedichte im normalen Betriebe war 70 Watt auf 1 qcm.

Das Giessen fand normal 15 Stunden lang statt und die Produktion von Ferrosilicium betrug 776 kg, was eine Ausbeute von 1240 kg für den Ofen innerhalb 24 Stunden oder 200 g für eine Kilowattstunde bedeutet.

Die Ausbeute an Silicium betrug 80%.

Analyse des Ferrosiliciums.

Silicium	21,45%
Eisen	77,50%
Quantitativ nicht bestimmt	1,05%

Der Gestehungspreis setzte sich wie folgt zusammen:

Gestehungspreis für 1 t Ferrosilicium.

Elektrische Energie	31 fr.
Löhne	15 »

Roh-stoffe	a) Zerkleinertes Eisen	36	fr.
	b) Quarz	9	»
	c) Coaks	29	»
	d) Elektroden	24	»
Unterhaltung und Reparaturen		13	»
Abschreibungen		20	»
Diverse Unkosten		23	»
	Insgesamt	200	fr.

Nach diesen ersten Fabrikationsversuchen haben wir Ferrosiliciumsorten von höherem Gehalt leicht erhalten, indem wir progressiv das Mengenverhältnis des Quarzes vergrösserten und in umgekehrtem Sinne die Stromdichte änderten. Unter den besten zu dem vorhandenen Material passenden Arbeitsbedingungen hat die Ausbeute an Silicium 83% erreicht und der Gestehungspreis hat sich nicht erhöht trotz der Vergrösserung des Siliciumgehalts.

Unter diesen Umständen bietet die Fabrikation der siliciumreichen Legierungen grösseren Nutzen als die der Legierungen mit mittlerem Gehalt, denn der Verkaufspreis wächst mit dem Procentsatz des Siliciums.

In Oesterreich beträgt der Grundpreis für das 10 procentige Ferrosilicium 200 Kronen, die höheren Procente werden nach einem Tarif bezahlt, der mit dem höheren Gehalt wächst.

In Frankreich, wo die Hochöfen eine bestimmte Menge von 10 procentigem Ferrosilicium erzeugen, wie die siliciumärmeren Legierungen ein wenig wohlfeiler bezahlt, aber dafür ist der Preis der siliciumreichen Legierungen, welche man von England bezieht, höher.

Man kann rechnen:

10 procentiges Forrosilicium kostet 180 fr.
25 » » » 300 »,
so dass zwischen 10 und 25% jedes hinzukommende Procent sich auf 8 fr. stellt; über 25% wird es mit 10 bis 12 fr. bezahlt.

Direkte Herstellung mit Hilfe der kieselhaltigen Eisenerze.

In Meran haben wir die Fabrikation mit zerkleinertem Eisen unternommen, um an Energie und dem für die Reduktion der Erze erforderlichen Coaks zu sparen.

In Wirklichkeit ist diese Ersparnis ziemlich illusorisch, und wenn die elektrische Energie nicht zu teuer ist und man arme Erze zur Hand hat, kommt es auf dasselbe hinaus, direkt mit den Erzen zu arbeiten.

Ich habe diese Herstellungsweise in einer anderen Fabrik, welche Erze von fast gar keinem metallurgischen Wert zur Verfügung hatte, eingerichtet.

Die Rohmaterialien zeigten folgende Zusammensetzung:

a) Erz:		
	Eisenoxyd	59,2%
	Manganoxydul	2,1%
	Silicium	24,6%
	Gebundenes und hygroskopisches Wasser	14,7%
	Diverse	9,4%
b) Quarzsand:		
	Silicium	93,7%
	Diverse	2,1%
	Feuchtigkeit	4,2%
c) Coaks:		
	Kohlenstoff	78,9%
	Asche	11,3%
	Feuchtigkeit	9,8%.

Man behandelte eine Mischung, die aus nachfolgenden Mengenverhältnissen hergestellt war:

Eisenerz	1800 kg
Quarzsand	420 kg
Coaks	720 kg.

Die vorstehenden Gewichte entsprechen der Herstellung von 1 t Ferrosilicium und können durch die folgende Formel ausgedrückt werden:

$$13580\ SiO_2 + 6660\ Fe_2O_3 + 47200\ C.$$

Das hergestellte Produkt enthielt per Tonne:

$$10920\ Si + 12200\ Fe.$$

Die Ausbeute betrug daher für das Silicium 80% und für das Eisen 91,7%; das Mangan wurde beinahe gänzlich verflüchtigt.

Berechnung der aufgewendeten Energie.

Wir wollen die Wärmemengen, welche sowohl für die Vorwärmung und Schmelzung der Rohstoffe, wie für die Vertreibung der Feuchtigkeit und die chemischen Reaktionen verbraucht werden, berechnen, indem wir annehmen, dass diese sich bei einer Betriebstemperatur von 2000° vollziehen.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung bezeichnet:

$$13580\ SiO_2 + 6660\ Fe_2O_3 + 47140\ C + 19000\ H_2O + \text{Diverse}$$
$$= \underbrace{10920\ Si + 12230\ Fe}_{\text{Ferrosilicium}} + \underbrace{2660\ Si + 1090\ Fe + 19000\ H_2O + 47140\ CO}_{\text{Verflüchtigte Stoffe.}} + \text{Diverse}$$

Zur grösseren Bequemlichkeit für die Rechnungen wollen wir annehmen, dass die unter der Bezeichnung »Diverse« enthaltenen Stoffe, deren Gesamtgewicht ca. 259 kg be-

trägt, durch 4300 Siliciummoleküle repräsentiert werden. Diese Voraussetzung kann das Endresultat nicht wesentlich abändern und gestattet uns folgende Aufstellung der verbrauchten Calorien zu machen.

Vorwärmung von 17880 SiO_2 . . .	17880·0,01135·2000 =	405876 Cal.
» » 6660 Fe_2O_3 . . .	6660·0,0257 ·2000 =	342324 »
» » 47140 C	47140·0,005 ·2000 =	471400 »
Schmelzungswärme		x »
Verfluchtigungswärme		y »
Reduzierungswärme für 13580 SiO_2	13580·179,6 =	2438968 »
» » 6660 Fe_2O_3	6660·195,6 =	1302696 »
Verdampfungswärme » 19000 H_2O	19000· 10,9 =	200800 »
	Insgesamt . . .	5162064 Cal.
Hiervon sind abzuziehen:		
Bildungswärme von 47140 CO	47140· 29,4 =	1385916 »
» » Si_2Fe_3		z »
Gesamtbetrag der verbrauchten Wärme	$Q = (x + y - z) +$	3776148 Cal.

Um zu einer ersten Annäherung zu gelangen und, weil wir die Grössen x, y, z nicht kennen, wollen wir Q gleich 4000000 Cal. setzen.

Diese Wärmemenge entspricht 4632 Kilowattstunden. Die technische Herstellung hat nun thatsächlich 6200 Kilowattstunden erfordert. Also ergiebt sich daraus, wenn man die vorstehende Schatzung als genügend angenähert betrachtet, dass die technische Leistung des Ofens gleich ist $\frac{4632}{6200} = 75\%$; dies ist ein annehmbarer Wirkungsgrad, wenn auch zugegeben ist, dass er noch verbesserungsfähig ist.

Wir werden nachher sehen, dass die direkte Herstellung mit Hilfe von Erzen ebenso wie die Fabrikation aus Eisenstücken zu einem zu hohen Gestehungspreise führen, den man durch die Verwendung der metallurgischen Schlacken als Rohstoffe für Eisenlegierungen, auf welche ich gekommen bin, verringern kann.

Herstellung des Ferrosiliciums mit metallurgischen Schlacken.

Die Schlackenabfälle bei der Eisengewinnung enthalten neben einer gewissen Gewichtsmenge Eisen fast die gesamte Menge der Elemente, welche mehr oxydierbar sind als Eisen, und namentlich Silicium, Titan, Erdalkalimetalle, sowie Mangan, welche bereits vorher vorhanden waren oder während der Gewinnung eingeführt wurden.

Wenn man diese Elemente regeneriert, kann man daher mit Nebenprodukten, deren Wert gegenwärtig Null ist, Legierungen wiederherstellen, die für einen neuen Affinierungsprozess dienen können.

Uebrigens muss man berücksichtigen, dass das Eisen und Mangan, welches in der Schlacke enthalten ist, sich in dem Zustande der untersten Oxydationsstufe befinden, ihre Reduktion also weniger Kohle und Energieaufwand erfordert als diejenige der Erze, in welchen sich diese Metalle in höher oxydiertem Zustande befinden.

Ueberdies spart man noch die Calorien, die für die Verdampfung des gebundenen oder hygroskopischen Wassers der Erze erforderlich sind, da Wasser in dem auf feurigem Wege erhaltenen Schlacken nicht vorhanden sein kann. Endlich — und dies ist ein Punkt von besonderer Wichtigkeit — enthalten die saueren Schlacken der Bessemer- oder Martinöfen wenig oder keinen Phosphor, und dieser Umstand gestattet die Herstellung von Eisenlegierungen, welche selbst nur ganz unbedeutende Mengen davon enthalten und daher für die metallurgischen Operationen hervorragend geeignet sind.

Wenn man die früheren Verwendungen der metallurgischen Schlacken prüft, findet man, dass sie überhaupt nur für die Eisenfabrikation benutzt worden sind. So hat man die aus den früheren Verhüttungen stammenden Schlacken im Frischherd wieder verwenden können; man benutzt auch phosphorhaltige Schlacken aus dem Puddelofen mit Vorteil im Thomasverfahren.

Allgemein kann man bemerken, dass diese Wiederverwendung der Schlacken im Hochofen nur nach einem vorgängigen Rösten, wobei das Eisen möglichst hoch oxydiert und das Silicium freigemacht wird, statthaben darf. Denn die Verbindung der Metalloxyde mit dem Silicium macht sie unempfindlich für die Wirkung der reduzierenden Gase, und ihr Gebrauch ist, wie eben gesagt, erst möglich, nachdem durch Seigern und Hoheroxydieren eine Trennung erfolgt ist, die ein wirkliches Eisenerz wiederher-

stellt, das man absondert, um es in die Fabrikation wieder hineinzunehmen.

Eisenlegierungen mit den Hilfsmitteln der gewöhnlichen Metallurgie mittels Schlacken direkt herzustellen, ist nicht gelungen; das Haupthindernis besteht, wie eben bemerkt, in der Schwierigkeit, die Metalle allein durch die Einwirkung der reduzierenden Gase des Hochofens zu sondern. Dagegen ist die Reduktion der Schlacken mittels des elektrischen Ofens sehr leicht auszuführen und beseitigt den angegebenen Nachteil.

Die neue Ausnutzung dieser Nebenprodukte hat daher ein technisch wichtiges Ergebnis, welches sich wie folgt, resumieren lässt:

1. Benutzung eines Abfallproduktes von keinem Werte für die Herstellung eines Fabrikationsproduktes von bedeutendem Werte.
2. Bemerkenswerte Ersparnis an den Kosten für Energie und reduzierender Kohle infolge des geringeren Oxydationsgrades der Metalle, welche in der gleichen Zeit wie das Silicium reduziert werden.
3. Möglichkeit, fast phosphorfreie Eisenlegierungen herzustellen, was einen sehr grossen Fortschritt gegenüber den früheren Verfahren bedeutet.

Diese letzte Frage hat eine sehr grosse Bedeutung in kommerzieller Hinsicht. Denn die Abnehmer bestimmen als höchste Grenzwerte für den Phosphorgehalt 0,15 beim Ferrosilicium und 0,075 beim Silicospiegel. Es ist aber eine bekannte Thatsache, dass in den Fabriken, welche gegenwärtig diese Eisenlegierungen im elektrischen Ofen herstellen, gewisse Lieferungen zu Reklamationen und Streitigkeiten Anlass gegeben haben, welche sich jedenfalls in Zukunft erneuern werden, denn die Anforderungen der Metallurgie werden gewiss mit der Zahl der Produzenten sich steigern.

Die Herstellung des Ferrosiliciums und des Silicospiegels mittels metallurgischer Schlacke ist mir zuerst gelungen, und ich habe sie patentieren lassen. Meine ausgedehntesten Versuche haben sich mit den sauren Endschlacken des Martinofens beschäftigt.

Herstellung mittels Martin-Schlacken.

Folgende Ergebnisse sind bei der erstmaligen Fabrikation erzielt worden.

Die benutzten Schlacken stammten aus einem Ofen, der Schmiedeeisen mit 0,13 % Kohlenstoff lieferte, und hatten nachstehende Zusammensetzung:

SiO_2	50,42 %
Al_2O_3	2,26 %
FeO	34,10 %
CaO, MgO und Diverses	3,30 %

Diese Schlacke hatte also pro Tonne folgende Zusammensetzung:

$$8200\ SiO_2 + 220\ Al_2O_3 + 6100\ FeO + 1800\ MnO + 600\ CaO,$$

(wobei angenommen ist, dass Stoffe der letzten Rubrik ausschliesslich aus Kalk bestehen).

Die zur Herstellung von 1 t Ferrosilicium erforderliche Mischung war zusammengesetzt aus:

Martin-Schlacken	1680 kg
Koks mit 80 % Kohlenstoff	600 kg

Die ersten Abstiche ergaben Ferrosilicium mit 23,8 % Silicium, später nahm der Gehalt allmählich zu. Die Durchschnittsanalyse der gesamten, vor dem Verpacken in Fässer zerstossenen und vermengten Produktion war:

Silicium	29,64 %
Eisen	53,70 %
Mangan	13,18 %
Kohlenstoff	0,52 %
Diverses und nicht Bestimmtes	2,96 %
Insgesamt	100,00 %

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel

$$10600\ Si + 9600\ Fe + 2400\ Mn$$

d. h. sie enthält etwas weniger Silicium, als nach der Formel

$$mFeSi + nMnSi$$

enthalten sein müsste.

Die prozentuellen Ausbeuten der einzelnen Elemente sind folgende:

$$Si = \frac{10600}{1,68 \cdot 8200} = 77\ \%$$

$$Fe = \frac{9600}{1,68 \cdot 6100} = 93,7\ \%$$

$$Mn = \frac{2400}{1,68 \cdot 1800} = 80\ \%$$

Die Ausbeute an Silicium ist zu gering. Dies erklärt sich durch den Umstand, dass die Stromdichte zu gross war und dass es unmöglich war sie sofort zu verringern. Wir waren daher gezwungen, mit einem etwas zu heissen Bade zu arbeiten.

Trotz des Verlustes durch Verdampfung hat die Produktion in 110 Stunden kontinuierlichen Betriebes mit durchschnittlich

6950 Ampère und 29,1 Volt 4090 kg Ferrosilicium betragen, was einem Verbrauch von 5380 Kilowattstunden pro Tonne entspricht.

Die Verwendung der Martin-Schlacken hat hiernach schon bei diesen ersten Versuchen eine Ersparnis von 12 % der bei der Herstellung mittels Sumpferzen verbrauchten Energie gebracht. Andererseits hat sich der Verbrauch an Koks um 120 kg pro Tonne vermindert, sodass demgemäss die thatsächliche Ersparnis 14 Fr. pro Tonne erreichte, wobei der Unterschied des Gestehungspreises der Rohstoffe nicht mitberücksichtigt ist.

Die späteren Ergebnisse sind befriedigender gewesen, und die insgesamt erzielte Ersparnis sowohl an Energie als an den Rohstoffen und Koks beläuft sich gegenwärtig höher als 30 Fr. pro Tonne.

Berechnung des Energieverbrauchs.

Nach den neuesten Fabrikationsergebnissen und unter Berücksichtigung der Verunreinigungen des Koks, welche ich dem Erz zugeschrieben annehme, kann die thermische Gleichung wie folgt geschrieben werden:

$$13700\ SiO_2 + 10200\ FeO + 3000\ MnO + 400\ Al_2O_3 + 1000\ CaO + 40600\ C$$
$$= \underbrace{10700\ Si + 9600\ Fe + 2500\ Mn}_{\text{Eisenlegierung}} + \underbrace{3000\ Si + 600\ Fe + 500\ Mn + 40600\ CO}_{\text{Verflüchtigte Stoffe}} + \text{Residuum}$$

Der Warenverbrauch setzt sich, wie vorher gezeigt, zusammen aus:

Vorwärmung von 13700 SiO_2 . .	13700·0,01135·2000 = 310990	Cal.
» » 10200 FeO . .	10200·0,0107 ·2000 = 218280	»
» » 3000 MnO . .	3000·0,0112 ·2000 = 67200	»
» » 400 Al_2O_3 .	400·0,0186 ·2000 = 14880	»
» » 1000 CaO . .	1000·0,012 ·2000 = 24000	»
» » 40600	40600·0,05 ·2000 = 406000	»
Schmelzungswarme	x	»
Verfluchtigungswärme	y	»
Reduktion von 10200 SiO_3Fe	10200·254,6 = 2596920	»
» » 3000 SiO_3Mn. . . .	3000·275.9 = 827700	»
» » 500 SiO_2.	500·179,6 = 89800	»
Insgesamt	(x + y) + 4555770	Cal.
Abzuziehen:		
Bildung von 40600 CO	40600 · 29,4 = 1193640	»
» » $Si_2Fe_2 + Si_2Mn_2$	z	»
Gesamtwärmeverbrauch	Q = (x + y − z) + 3362130	Cal.

Wir können mit derselben Annäherung wie bei der Berechnung für die Morasterze Q = 3500000 Cal. annehmen, was ungefähr 4000 Kilowattstunden pro Tonne bedeutet. Da man es erreicht hat, mit einem thatsächlichen Verbrauch von 5120 Kilowattstunden zu arbeiten, so ergiebt sich, dass der Nutzeffekt der Oefen 78 % erreicht, und dass er noch verbessert werden kann.

Krystallisiertes Silicium.

Dr. Scheid giebt in einem Ende 1899 genommenen Patent einen Fabrikationsprozess für Silicium an zufolge der Reaktion

$$SiO_2 + 2\ C = Si + 2\ CO.$$

Wenn man den elektrischen Strom in einem Ofen mit Widerstandserhitzung auf die Mischung von Kieselerde in passendem Gewichtsverhältnis einwirken lässt, soll man Silicium in beträchtlicher Menge erhalten. Dr. Scheid schlägt auch die Ersetzung der Kohle durch Carborundum vor:

$$2\ SiC + SiO_2 = 3\ Si + 2\ CO.$$

Er giebt ebenfalls die Reaktion von Carborundum auf das Natriumpolysilikat $Si_3O_7Na_2$ an:

$$4\ SiC + Si_3O_7Na_2 = Na_2SiO_3 + 4\ CO + 6\ Si.$$

Ich habe mit Hilfe der angegebenen Mittel krystallisiertes Silicium herstellen können, aber die Ausbeuten sind ärmer gewesen, als die thermische Gleichung angiebt.

Bei dem mehrfachsauren Natriumsalz bilden sich weisse Dämpfe von sublimiertem Natriumoxyd, welche die Schleimhäute der Nase sowie die Atmungsorgane heftig angreifen und die Umgebung der Oefen unbewohnbar machen.

Ich schreibe den Mangel der festgestellten Ausbeuten der Verflüchtigung des Siliciums zu oder, was dasselbe besagen will, dem Umstande, dass die Energiedichte zu beträchtlich war.

Wenn man eine geringere Stromdichte anwendet, bleibt das Silicium in der flüssigen Masse kleben, und seine Herausnahme ist sehr schwierig.

Ich habe erheblich günstigere Ergebnisse erzielt, indem ich einen Wechselstrom auf eine Mischung von Kieselerde, Kohle und Fluorcalcium in passenden Gewichtsverhältnissen einwirken liess.

Schluss.

Die elektrische Herstellung der Eisensilicide, der Silicospiegel und selbst des crystallisierten Siliciums ist, wie sich aus vorstehendem ergiebt, technisch durchführbar geworden, und es erscheint gewiss, dass dieser Zweig der elektrometallurgischen Industrie sich mit grosser Schnelligkeit entwickeln wird. Denn er wird die zahlreichen und gewaltigen hydroelektrischen Werke mit Vorteil benutzen können, welche für die Zwecke der Calciumcarbidfabrikation eingerichtet worden sind und von denen die Mehrzahl infolge der Krise, in welcher sich diese Industrie befindet, gegenwärtig ausser Betrieb ist.

Die französische Metallurgie bezog bisher das für ihren Verbrauch erforderliche Ferrosilicium und den Silicospiegel aus dem Auslande; sie wird für die Folge diese Legierungen in Frankreich herstellen können, wobei sie den doppelten Vorteil hat, sowohl Transportkosten zu sparen, als die Abgabe von 37 Fr., mit der diese Fabrikate durch den französischen Zoll belegt sind. R.

ELEKTRISCHER OFEN.

Von *Ch. Keller.*

Der hier beschriebene Ofen ist ein elektrischer Ofen, bei dem die in bekannter Weise mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden. Von den bekannten Oefen unterscheidet er sich dadurch, dass einerseits die

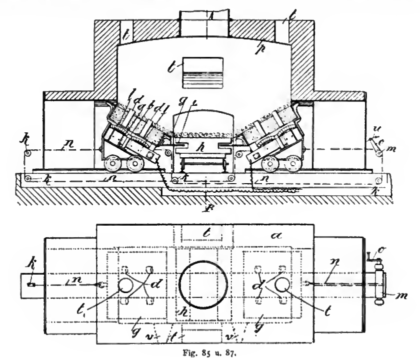


Fig. 85 u. 87.

durch den mittleren wagerechten Sohlenteil von einander getrennten, schräg ansteigenden

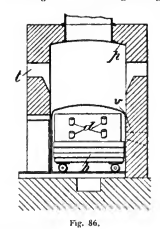


Fig. 86.

Elektroden zwecks Regelung der Spannung und Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können, und dass andererseits die Elektroden aus kleinen Kohlenblöcken bestehen, die behufs leichten Ersatzes schadhaft gewordener Teile und besserer Abnahme des erstarrten Schmelzgutes von der Ofensohle auf mit der Stromzuleitung bezw. Stromableitung fest verbundene Kohlenblöcke lose aufgesetzt sind. Der Zwischenraum zwischen den Elektroden ist in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt. Bei Herausnahme der erstarrten Masse aus dem Ofen können sich daher die Kohlenelektroden leicht von den sie tragenden Kohlenblöcken loslösen.

Die Anordnung ist auf der beistehenden Zeichnung beispielsweise dargestellt, und zwar zeigen:

Fig. 85 den Ofen im senkrechten Schnitt,

Fig. 86 einen Querschnitt desselben nach Linie *A-B* der Fig. 85,

Fig. 87 einen Grundriss zu Fig. 85,

Fig. 88 eine der wagerecht beweglichen Elektroden im senkrechten Schnitt und

Fig. 89 einen Grundriss derselben.

Der Ofen besteht wie üblich aus einem

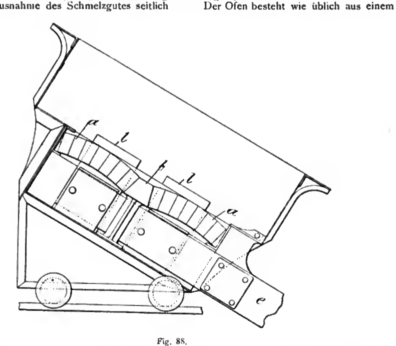


Fig. 88.

Ofenraum von feuerfestem Mauerwerk *p*, in welchem zwei auf Schienen und Rollen gelagerte und gegen einander bewegliche, geneigte Elektroden angeordnet sind, die in Verbindung mit einem mittleren wagerechten Sohlenteil *h* eine muldenförmige Ofensohle

bilden. Jede der beiden Elektroden wird von einem mit Rädern versehenen Kasten getragen, der durch die feuerfesten Wölbungen *a* in zwei Räume geteilt wird.

In dem unteren Raume, der durch einen kalten Luftstrom gekühlt werden kann, sind vier mit den Stromzuleitungs- bezw. Stromableitungsstreifen *e* (Fig. 88 und 89) fest verbundene Kohlenblöcke *l* angeordnet, die durch die Wölbungen *a* hindurch und in den oberen Raum des Kastens hineinragen. Auf diesen Kohlenblöcken *l* ruhen lose die Teilelektroden *d* (Fig. 85 bis 87), deren Zwischenraum in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt ist.

In den mittleren Sohlenteil *h*, der durch auf Schienen laufende Räder senkrecht zur Bewegungsrichtung der Elektroden verschoben werden kann, sind zu beiden Seiten Einschnitte *i* angebracht, in welche die an den Elektroden angebrachten Metallplatten *g* eingreifen, damit das zu behandelnde Schmelzgut nicht auf den Boden des Ofens fällt, wenn die Elektroden von dem Sohlenteil *h* entfernt werden.

Die Elektrodenwagen sind durch Kabel oder Ketten *n* verbunden, die über Führungsrollen *k* laufen, von denen die eine auf einer mit Handkurbel *o* ausgerüsteten Welle festgekeilt ist. Um die Adhäsion zwischen

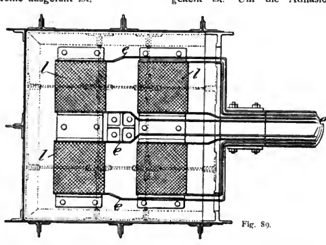


Fig. 89.

Kabel und Führungsrolle zu vergrössern, kann man letztere zweckmässig zu einer Trommel *m* ausbilden, um welche das Kabel zwei- oder dreimal herumgewunden wird.

Der durch die Metallstreifen *e* fliessende Strom geht durch die feststehenden Kohlenblöcke *l* und gelangt von dort durch die kleinen Kohlenblöcke *d* zu der Beschickung. Ist letztere im kalten Zustande nicht leitend, so werden die Elektroden, wie auch der dazwischen befindliche Sohlenteil *h*, in bekannter Weise mit Kohle oder anderem leitenden Stoff bedeckt.

Der unvollkommene Kontakt zwischen den kleinen Kohlenblöcken *d* und den feststehenden Koblenklötzen *l* veranlasst nur am Anfang die Bildung von kleinen Flammbögen an den Berührungsstellen, denn sehr bald fliesst das geschmolzene Gut bis zu diesen und stellt einen besseren Kontakt her, ohne dass jedoch die kleinen Elektroden mit den unteren Kohlenklötzen fest verbunden werden.

Das Schmelzgut wird in den Ofen durch die Oeffnungen *t* eingeführt und durch die Oeffnungen *v* abgeführt.

Die Regelung der Stromspannung erfolgt durch die gleichzeitige Verschiebung beider Elektroden infolge der Drehung der Kurbel *o*. Wird die letztere in der Richtung des Pfeiles *u* gedreht, so werden die beiden Elektroden gleichzeitig von einander entfernt, wodurch die Spannung vergrössert wird. Erfolgt die Bewegung in der entgegengesetzten Richtung, so wird der Abstand der Elektroden von einander geringer und dadurch die Spannung verkleinert.

Da sich die kleinen Kohlenblöcke *d* gut von den Koblenklötzen *l* trennen lassen, so können sie, wenn sie abgenutzt sind, oder wenn sie zusammen mit der erstarrten Masse aus dem Ofen entfernt werden sollen, leicht durch neue ersetzt werden.

Der Ofen ist patentiert, und es lauten für ihn die Patentansprüche:

1. Elektrischer Ofen, bei welchem die beiden mit Kühlkanälen versehenen Elektroden einen Teil der muldenförmigen Ofensohle bilden, dadurch gekennzeichnet, dass die durch den mittleren wagerechten Sohlenteil von einander getrennten, schräg ansteigenden Elektroden behufs Regulierung der Spannung oder Herausnahme des Schmelzgutes seitlich verschoben werden können.

2. Ausführungsform des elektrischen Ofens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass behufs besserer Abnahme des erstarrten Schmelzgutes von den Elektroden auf mit der Stromzuleitung bezw. Stromableitung fest verbundene Kohlenblöcke (*l*) Teilelektroden (*d*) aus Kohle lose aufgesetzt sind, und der Zwischenraum zwischen diesen in bekannter Weise mit zerkleinerter Kohle ausgefüllt ist, so dass, wenn die geschmolzene Masse erstarrt aus dem Ofen entfernt wird, die Teilelektroden (*d*) sich von den Kohlenblöcken (*l*) leicht loslösen können.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Um die Resultate von Professor von Oettingen deutlicher zu veranschaulichen, habe ich sie in Fig. 90 ebenso wie die meinigen in Fig. 43 (s. diese Zeitschr. Heft 5 S. 106) graphisch

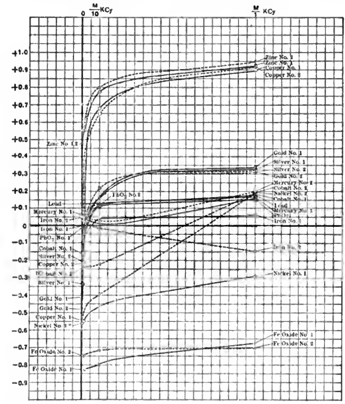


Fig. 90. EMK von Metallen in Cyanid-Lösungen. $x = M$; $y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

dargestellt. x bedeutet die molekulare Konzentration $\frac{M}{1}, \frac{M}{10}, \frac{M}{100}, \frac{M}{1000}$; auf der y-Achse ist das Potential in Volt aufgetragen. Die Bezeichnung »Zink 1« bedeutet, dass dies der erste mit Zink erhaltene Wert, und »Zink 2« der Endwert war.

Bisweilen ist der erste Wert höher als der zweite, zuweilen auch umgekehrt; doch sind die Resultate nicht durchweg übereinstimmend.

Die ersten Kurven eines jeden Metalles, ausser Quecksilber, folgen angenähert dem logarithmischen Gesetz (bei der Annahme, dass die Anzahl der metallischen Ionen umgekehrt proportional ist der Konzentration des Kaliumcyanids). Wahrscheinlich werden die Kurven die X-Achse in verschiedenen Punkten schneiden, und gewöhnlich nicht bei einer Molekular-Konzentration von M = 1, wenn es nicht zufällig vorkommen würde, dass D für M = 1

$$\frac{P}{1} = 1 \text{ ist.}$$

Die zweiten Kurven von Zink, Kupfer, Gold und Silber folgen angenähert demselben

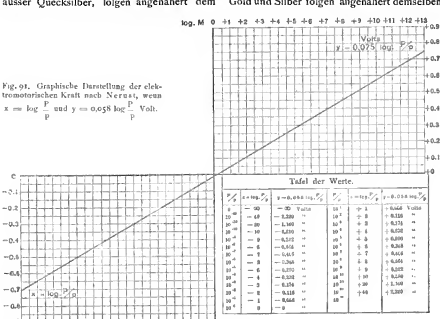


Fig. 91. Graphische Darstellung der elektromotorischen Kraft nach Nernst, wenn $x = \log \frac{P}{p}$ und $y = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tafel der Werte.

P/p	x = log. P/p	y = 0,058 log. P/p	P/p	x = log. P/p	y = 0,058 log. P/p
0	− ∞	− ∞ Volts	10^{1}	+ 1	+ 0,058 Volts
10^{-40}	− 40	− 2,320 "	10^{2}	+ 2	+ 0,116 "
10^{-20}	− 20	− 1.160 "	10^{3}	+ 3	+ 0,174 "
10^{-10}	− 10	− 0,580 "	10^{4}	+ 4	+ 0,232 "
10^{-9}	− 9	− 0,522 "	10^{5}	+ 5	+ 0,290 "
10^{-8}	− 8	− 0,464 "	10^{6}	+ 6	+ 0,348 "
10^{-7}	− 7	− 0,406 "	10^{7}	+ 7	+ 0,406 "
10^{-6}	− 6	− 0,348 "	10^{8}	+ 8	+ 0,464 "
10^{-5}	− 5	− 0,290 "	10^{9}	+ 9	+ 0,522 "
10^{-4}	− 4	− 0,232 "	10^{10}	+ 10	+ 0,580 "
10^{-3}	− 3	− 0,174 "	10^{20}	+ 20	+ 1,160 "
10^{-2}	− 2	− 0,116 "	10^{40}	+ 40	+ 2,320 "
10^{-1}	− 1	− 0,058 "	10^{∞}		
10^{0}	0	− 0 "			

Gesetz. Jedoch weichen die zweiten Kurven von Quecksilber, Kobalt, Nickel und Eisen bedeutend von demselben ab. Möglicherweise hängen diese Abweichungen, wie schon erklärt, von Polarisationswirkungen ab. Die Unregelmässigkeiten werden noch deutlicher markiert als bei der Deflektions-Methode. Bei dieser Methode ist, vorausgesetzt, dass ein genügend grosser Widerstand angewandt wird, die erste Deflektion die grösste und wird als die der Wahrheit am nächsten kommende abgelesen. Die Deflektion fällt alsdann allmählich (oft ganz rapid, wenn an der Oberfläche der Elektrode Gasbildung auftritt); die elektromotorische Kraft jedoch wird niemals grösser, wenn der Strom nicht zuerst einen Gas- oder unlöslichen Cyanidüberzug bildet, der den Strom unterbricht, dadurch dass entwedereine entgegenwirkende EMK auftritt oder der Kontakt durch den Widerstand verhindert oder vermindert wird. In diesem Falle ruft das Schütteln der Lösung oder der Elektrode eine Vermehrung der EMK hervor, indem der Ueberzug teilweise vernichtet wird; wenn aber die metallische Oberfläche frei wird, erhebt sich die EMK selten wieder zu seinem ersten Werte.

Neue Methode der graphischen Darstellung der Resultate. Die bisher angewandte Methode, die Resultate graphisch darzustellen, zeigt sehr genau die Annäherung der Kurve an die logarithmische Kurve, hat

aber den Nachteil, dass nur drei oder vier Werte des Zehntelverhältnisses gezeichnet werden können. Wenn dagegen, statt wie bisher $x = \frac{P}{p}$, $x = \log \frac{P}{p}$ gesetzt und die Kurve $y = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt gezeichnet wird, so wird die Kurve eine gerade Linie, welche durch den Anfangspunkt des Koordinatensystems geht. Für $x = 0$ ist auch $y = 0$.

Die Kurve ist in Fig. 91 dargestellt, für Werte von $x = \log \frac{P}{p}$ von $+ 13$ bis $- 12$, welche Werte Spannungen von $+ 0{,}755$ bis

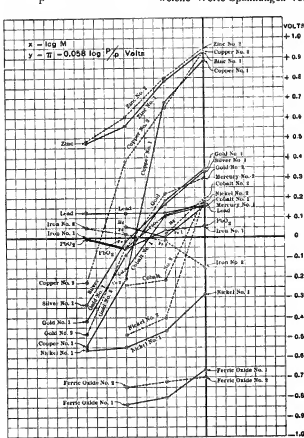


Fig. 92. EMK von Metallen in Cyanid-Lösungen nach v. Oettingen.

0,696 ergeben, und die Tabelle zeigt Werte von $x = \log \frac{P}{p} =$ minus unendlich bis 40. Sie zeigt, welche ungeheure Veranderung des Wertes $\frac{P}{p}$ notwendig ist, um eine sehr mässige Aenderung in der Spannung hervorzurufen; z. B. um eine Aenderung von 2,32 Volt zu erzeugen, ist eine Aenderung im Verhaltnis $\frac{P}{p} = 10^{40}$ notwendig.

Bei unsern Versuchen kennen wir natürlich nicht den Wert von $\frac{P}{p}$, aber wir können ihn als erste Annäherung als umgekehrt proportional der molekularen Konzentration $M \times 10^{n}$ annehmen.

Auf der x-Achse wird der Logarithmus

der molekularen Konzentration in Potenzen von 10 aufgezeichnet; also: $x = \log X = \log 10^{\pm n}$. Auf der y-Achse werden die EMK in Volt aufgetragen. Zum Vergleich ist die theoretische Formel von Nernst ebenfalls gegeben.

Wenn wir die Resultate von Professor v. Oettingen zeichnen, wie in Fig. 92, werden sie sofort verständlicher. Wir sehen sofort, dass alle Kurven nicht gerade Linien bleiben. Das Zink verläuft sehr nahe der theoretischen geraden Linie. Das Kupfer verläuft zuerst gut, fällt aber bald wahrscheinlich infolge der zunehmenden Trennungen ganz rapid. Gold und Silber nähern sich ebenfalls sehr stark; der Rest weicht aber sehr bedeutend ab.

Vergleich zwischen der Deflektions- und Null-Methode. Seitdem die Ergebnisse von Prof. von Oettingen veröffentlicht waren, hielt ich es für das beste, sowohl die Nullmethode wie die Deflektionsmethode zu versuchen und die mit ihnen erhaltenen Resultate mit einander zu vergleichen. Ich habe mich also entschieden, die Resultate auf dieselbe Art darzustellen, wie in Fig. 91, da diese uns in den Stand setzt, die Resultate über einen grösseren Verdünnungsgrad hinaus zu vergleichen, als es bei der früheren Methode der Tabellenaufzeichnung der Fall war.

Nach der vorhergehenden Beschreibung und Erörterung der verschiedenen, bei dieser Untersuchung angewandten Methoden wird der Leser imstande sein, mit Verständnis den in den folgenden Tabellen angegebenen Resultaten zu folgen.

III. Ergebnisse der Versuche.

Die folgenden Tabellen geben für mehrere untersuchte Metalle meine eigenen Resultate, welche ich zu verschiedenen Zeiten und durch verschiedene Methoden erhalten habe, als auch die Resultate von Prof. von Oettingen. In jedem Falle wurde jede Be-

Tabelle III.
Elekromagnetische Kraft des Zinks (gewöhnliches Blech, poliert) in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e	f	g
Notizbuch B. 1. Seite	67	176	177	186	193	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	19. 10. 96.	30. 8. 99.	30. 8. 99.	4. 9. 99.	8. 9. 99	Febr. 99.	Febr. 99.
Methode	Deflekt.[1]	Null[2]	Deflekt.[2]	Deflekt[3]	Deflekt.	Null	Null
Widerstand in Ohm	100000	—	100000	100000	200000	—	—
Temperatur	22° C.	19° C.	19° C.	19° C.	198 C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = — 0,560)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration							
KCy $\frac{M}{1}$	—	+ 0,946	—	+ 0,906	+ 0,914[4])	+ 0,924	+ 0,940
$\frac{M}{10}$	+ 0,770	+ 0,861	—	+ 0,815	+ 0,836[4])	+ 0,780	+ 0,800
$\frac{M}{100}$	+ 0,585	+ 0,772	—	+ 0,730	+ 0,735[4])	+ 0,560	+ 0,604
$\frac{M}{1000}$	+ 0,385	+ 0,415	+ 0,386	+ 0,300	+ 0,371[5])	+ 0,480	+ 0,480
$\frac{M}{10000}$	—	+ 0,385(?)	+ 0,326	+ 0,270	+ 0,332	—	—
$\frac{M}{100000}$	—	+ 0,355	+ 0,320	+ 0,270(?)	+ 0,332(?)	—	—
$\frac{M}{1000000}$	—	+ 0,383(?)	+ 0,312	+ 0,282(?)	+ 0,332(?)	—	
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	+ 0,041(?)	+ 0,372(?)	+ 0,256(?)	+ 0,240(?) + 0,350(?)	+ 0,293(?)	—	—

[1]) Für sämtliche Experimente wurde derselbe, jedesmal polierte Zinkstreifen verwandt. Untersucht von starken zu schwachen Lösungen.

[2]) Neuer, jedesmal polierter Zinkstreifen.

[3]) Ein und derselbe Streifen, jedesmal poliert. Von schwachen zu starken Lösungen untersucht.

[4]) Entstehen von feinen Bläschen auf dem Zink, wodurch Spannungsabnahme. Durch Schütteln entweichen die Bläschen, und die Spannung wird höher.

[5]) Darunter keine für das blosse Auge sichtbaren Glasbläschen; jedoch Spannungserniedrigung, durch Schütteln Erhöhung der Spannung.

obachtung ohne Rücksicht auf das letzte Resultat ihrer Reduktion gemacht. Jedoch sind die späteren Ablesungen zuverlässiger als die früheren. Die Tabellen geben die Ablesungen reduziert von den thatsächlichen Beobachtungen ohne versuchte Korrektur an; wenn jedoch irgend eine Anomalie die Beobachtung ungewiss machte, ist dies durch ein Fragezeichen (?) angedeutet. Dies war besonders der Fall bei den Ablesungen für destilliertes Wasser (M dividiert durch ∞), welche namentlich für leicht oxydierbare Metalle, wie Zink und Eisen, sehr ungenau waren. Es ist auch möglich, dass das Bestreben des Kupfers, Cupri- ebenso wie Cuprocyanid zu bilden, teilweise die nicht übereinstimmenden Resultate erklären kann, wie z. B. bei den von Prof. v. Oettingen in einer $\frac{M}{100}$ KCy-Lösung erhaltenen Resultaten: Er sagt in einer, diesen Fall betreffenden Fussnote: »Beim Schütteln steigt das Potential plötzlich von $-0{,}212$ bis $+0{,}380$«.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrochemische Beziehungen zwischen den allotropischen Modifikationen der Metalle, im besonderen des Silbers. Berthelot (L'Électrochimie. 1901. 6, 78.)

Das Studium der allotropischen Modifikationen des Silbers hat Berthelot veranlasst, auch ihre elektrochemischen Beziehungen zu prüfen. Wenn man bedenkt, dass, wie sich aus dem Freiwerden merkbarer Wärmemengen ergiebt, eine bestimmte Arbeit zu leisten ist, um das Metall von dem einen in den anderen Zustand überzuführen, so kann man annehmen, dass es möglich ist, mit diesen Modifikationen einen elektrischen Strom herzustellen. Um sich hiervon zu überzeugen, hat Berthelot in bekannter Weise aus dem Metall in je zwei allotropischen Modifikationen Elektroden hergestellt, welche in eine Silbernitratlösung mit konstanter Temperatur getaucht wurden. Die Verbindung zwischen den Elektroden wurde durch Drahte von reinem Silber und ein sehr empfindliches d'Arsonval-Galvanometer hergestellt.

Zur Kontrolle hat Berthelot zunächst festgestellt, dass sowohl zwischen zwei Drähten von reinem Silber, als auch zwischen einem reinen Silberdraht und reinem Silber, das zu dünnen Blättchen ausgehämmert ist, absolut kein Strom entsteht. Alsdann wurde Silber in Blättchen (amorphes Silber) je in einem besonderen Gefäss kombiniert mit den von Berthelot aufgefundenen vier allotropischen Modifikationen des Metalls. Es sind: Silber, modifiziert durch die Einwirkung des Sauerstoffs bei 550°; Silber, welches durch Kupfer niedergeschlagen ist, nicht erhitzt; dasselbe erhitzt; krystallisiertes Silber.

In allen diesen Fällen entstand unmittelbar ein elektrischer Strom. Das in Blättchen ausgehämmerte Silber verhält sich übereinstimmend mit dem thermischen Zeichen der Transformationswärmen in allen Fällen positiv gegenüber den anderen Modifikationen. Denn Silber in Blättchen besitzt die stärkste Oxydationswärme. Also ergiebt sich durch die Kombination zweier allotropischen Modifikationen desselben Metalls ein kleines galvanisches Element.

Der so erhaltene Strom bleibt aber nicht konstant, sondern nach einem ziemlich energischen Stromstoss tritt in weniger als einer Minute eine schnelle Abnahme des Stromes bis zu einem beinahe festen Werte ein. Der Strom nimmt alsdann weit langsamer ab, und nach vier bis fünf Minuten stellt sich die Galvanometernadel wieder auf Null.

Es ergiebt sich daraus, dass die Oberfläche der beiden metallischen Probestücke gleichartig geworden zu sein scheint. Dies kann sowohl dadurch geschehen, dass sich auf einer der Elektroden eine Silberschicht niederschlägt, welche den gleichen Zustand hat wie die andere Elektrode, oder es kann auch durch die Wirkung des elektrischen Stromes eine oberflächliche Umformung der einen Elektrode stattfinden. Beide Erscheinungen haben zur Folge, dass der elektrische Strom aufhört. Es ist ja auch bekannt, dass der elektrische Strom je nach den Umständen den Niederschlag eines und desselben Metalls in verschiedenen Zuständen bewirkt, z. B. krystallisiert bezw. krystallinisch an der Oberfläche eines als Elektrode benutzten Metalls oder amorph in zusammenhängender und glänzender Schicht, worauf es z. B. bei industriellen Zwecken, wie Vergoldung, Versilberung, Vernickelung u. s. w., ankommt.

Die schnelle Abnahme des Potentials, welche bei diesen Versuchen beobachtet wurde, liess wenig Hoffnung, zu einer genauen Bestimmung der elektromotorischen Kraft zu gelangen, welche zwischen zwei aus verschiedenen Modifikationen des Silbers gebildeten Elektroden in Wirkung tritt. Berthelot hat einige Versuche gemacht,

die elektromotorische Kraft nach der Methode von Bouty zu messen, aber es ist ihm trotz der kurzen Dauer des Stromdurchganges bei diesem Verfahren nicht gelungen, genaue Werte zu finden.

Diese Schwierigkeit wird noch durch den besonderen Umstand vermehrt, dass unvermeidlich jeder allotropischen Modifikation des Silbers kleine Mengen amorphen Silbers beigemischt sind. Die Modifikation des Silbers in Blättchen, erhitzt in einer Sauerstoffatmosphäre von 550°, erfordert eine beträchtliche Zeit, und es ist nach der Erhitzung notwendig, eine sorgfältige Scheidung der einzelnen Silberblättchen vorzunehmen, die aber niemals vollkommen ist. Ebenso ist das krystallinische Silber, welches durch Kupfer niedergeschlagen wird, oder das krystallisierte, welches bei der eigentlichen Elektrolyse erhalten wird, stets mit einer gewissen Dosis Silber vermengt, welches zusammenhangsfähig ist und daher amorphen Zustand hat.

Wenn es geglückt ist, diese Mengen möglichst klein zu machen, so werden die kalorimetrischen Messungen davon nur in sehr schwachem Masse beeinflusst. Aber anders verhält es sich mit den elektromotorischen Kräften, welche, wie bereits hervorgehoben wurde, in besonderem Grade von dem Zustand abhängig sind, in welchem sich das an dem einen Pole aufgelöste Silber an dem anderen Pole niederschlägt. R.

Ein neues Akkumulatorensystem. (Die Elektrizität 1901. 9, 208.)

Während alle Arten von elektrischen Akkumulatoren, welche bisher in Benutzung waren, auf dem Prinzip der galvanischen Flasche aufgebaut sind, in dem vertikal stehende Bleiplatten resp. Gitterplatten die chemische Zersetzung durch den elektrischen Strom vermitteln, hat die Akkumulatoren-Aktien-Gesellschaft in Olten (Schweiz) seit einiger Zeit ein System adoptiert, welches der Voltasäule ähnlich ist. Die Bleiplatten liegen hier nicht vertikal, sondern horizontal, und zwar in der Form von Tellern, welche durch Glasflüsse von einander isoliert sind, aber deren Höhe doch so eingerichtet ist, dass die Schwefelsäurefüllung jeden Tellers bis an den Boden des darüberstehenden heranreicht. Der elektrische Vorgang spielt sich nun anstatt wie bei den gewöhnlichen Akkumulatoren zwischen negativer und positiver Platte hier zwischen der oberen Fläche des einen und der unteren Fläche des anderen Tellers ab, während im übrigen alle Erfahrungen bezüglich aktiver Masse, welche die langjährige Akkumulatorentechnik gezeitigt hat, verwertet werden können. Der Vorteil dieser Ausführung soll hauptsächlich in erheblich verringertem Gewicht und ferner darin bestehen, dass der Akkumulator gegen Beschädigungen sehr unempfindlich ist, dass ein Kurzschluss durch abgefallene Masse nie eintreten kann und dass eine Verlotung der einzelnen Teile nicht erforderlich ist, weil ein und derselbe Teller an seiner unteren Fläche den einen und an seiner oberen Fläche den anderen Pol darstellt. Infolgedessen ist auch die Montierung eine sehr einfache und schnelle, und schon dieser Umstand dürfte thatsächlich die Möglichkeit von Betriebsstörungen erheblich einschränken, da eine völlige Neumontierung in leichtester Weise ausgeführt werden kann, was bekanntlich bei anderen Akkumulatorenbatterien überaus umständlich ist.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Chemische Fabriken vorm. Weiler-Ter Meer in Uerdingen a. Rh. — D. R. P. 116871.

Die aus den Nitroverbindungen zunächst erhaltenen Azokörper werden in stark saurer Lösung elektrolytisch reduziert, wobei die aus der Azophase entstehende Hydrazophase sofort in die entsprechenden Benzidine umgelagert wird.

Beispielsweise werden 10 Teile Nitrobenzol in 90 Teilen 70prozentigem Alkohol unter Zusatz von 2 Teilen Natriumhydroxyd und bei einer Temperatur von 60 bis 80° zur Azophase reduziert. Sodann lässt man 25 Teile konzentrierte Schwefelsäure zufliessen und reduziert gleichfalls bei 80° bis zur Beendigung des Versuches. Die Stromverhältnisse können innerhalb weiterer Grenzen schwanken. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene Benzidinsulfat abfiltriert.

Herstellung von Sammlerplatten durch Pressen von nassem Bleischwamm. — Jacob Myers in Hoorn, Holland. — D. R. P. 116923.

Die aus völlig oxydfreiem Bleischwamm hergestellten Platten werden erst soweit zusammengepresst, dass ihr spezifisches Gewicht gleich 4 ist, sodann behufs Entfernung der noch in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit in sauerstofffreier Atmosphäre getrocknet und schliesslich in dieser weiter zusammengepresst, bis die Platten das spezifische Gewicht 7,75 aufweisen. Hierauf werden die Platten mit einem Bleirahmen umgossen, der sich fest mit der Bleischwammplatte verbindet.

Verfahren zur Herstellung von den Gasabzug erleichternden, mit schmalen, eng aneinander liegenden Rippen versehenen Sammlerelektroden. — Kölner Akkumulatorenwerke Gottfried Hagen in Kalk bei Köln. — D. R. P. 116924.

Die schmalen, eng aneinander liegenden Rippen der Elektrodenplatte werden in einzelne Abschnitte dadurch geteilt, dass senkrecht oder schiefwinklig zu ihnen ein Schneidwerkzeug geführt wird, welches die Rippen durchschneidet. Zwischen zwei solchen Schnitten wird darauf ein weiterer Schnitt in entgegengesetzter Richtung geführt. Da die dünnen Rippen von dem Schneidwerkzeug eine Strecke mitgenommen werden, verlaufen die Rippen der fertig gestellten Platte sickzackförmig.

ALLGEMEINES.

Grosse Elektrizitäts-Werke in England. Anlässlich seines Besuches in Manchester legte der Lord Mayor von London den Grundstein der neuen Fabrik der British Westinghouse Electric & Manufacturing Company. Diese Fabrik, wenn vollendet, wird ungefähr 5000 Arbeiter beschäftigen und dürfte zu den bedeutendsten industriellen Unternehmungen in England gehören.

Es sind zu diesem Zwecke von der Gesellschaft 50 Hektar Land in der Nähe von Manchester angekauft worden, und ist dieses zur Zeit von einem Schienennetz von ca. 50 km Länge übersponnen, welches zur Beförderung der ungemein grossen Mengen von Baumaterial dient. Dieses umfasst unter anderem ca. 15000 Tonnen Stahl und 300000 Kubikmeter Holz. 3000 Arbeiter sind mit der Fertigstellung dieses Riesenbaues beschäftigt. Die Maschinenhalle ist von ungeheuren Dimensionen; ihre Länge beträgt 275 und ihre Breite 130 Meter.

Diese Werke sollen zur Herstellung der gut bekannten Westinghouse Krafterzeugungsmaschinen dienen, einschliesslich von Dynamo-Maschinen, Motoren und Gas-Maschinen.

Die Aluminiumproduktion der Welt seit 1889. Die nachstehende Uebersicht zeigt das rasche Anwachsen der Aluminiumproduktion seit dem Jahre 1889. Die Produktion der Vereinigten Staaten von Amerika beträgt ungefähr die Hälfte der Gesamterzeugung aller anderen Länder zusammen. Die Tabelle ist der Zeitschrift »The Chemical Trade« entnommen.

	V. St. v. Amerika	And. Länder
	Menge in Tonnen	
1889	21,6	70,9
1890	27,6	165,3
1891	58,2	233,4
1892	118,1	487,2
1893	154,4	716,0
1894	250,0	1240,9
1895	417,3	1418,2
1896	590,7	1659,7
1897	1814,4	3394,4
1898	235,87	4500,0
1899	2948,4	6000,0
1900	4000,0	7500,0

Die 1890er Angaben beruhen auf Schätzungen.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A. Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1902. Mit einer Beilage. VI. Jahrgang. Berlin 1902. Verlag von M. Krayn. Preis M. 4.—

Der Kalender liegt nunmehr in sechster Auflage vollendet vor, und die stetig wachsende Beliebtheit desselben zeigt uns, dass die bei Herstellung seiner ersten Auflage massgebend gewesenen Grundsätze, an welchen bei allen folgenden Auflagen festgehalten wurde, die richtigen gewesen sind. So wurde auch bei der neuen Auflage von denselben nicht abgegangen, und es wurde angestrebt, ein sowohl im Laboratorium, wie im Betrieb brauchbares Werk herzustellen, welches auch den maschinellen, gesetzgeberischen und sonstigen Fragen, die an den Betriebschemiker herantreten, in ausgiebiger Weise Rechnung trägt. Wie in den Vorjahren, so wurden auch in diesem alle Tabellen sorgfältig revidiert und, soweit es nötig war, neueren Fortschritten der Wissenschaft und Technik angepasst. Viele Kapitel wurden ergänzt, vergrössert und vermehrt; insbesondere gilt dies vom Kapitel über Elemente und Accumulatoren, das ja ein Gebiet behandelt, auf welches die Fortschritte des Elektromobilismus hervorragend befruchtend gewirkt haben. Die Gliederung des umfangreichen Stoffes in die neun grossen Abschnitte: Elektrotechnik; Chemie; Elektrochemie; Mathematik; Physik; technische Mechanik und Maschinen; Brennmaterialien, Feuerung und Wärmeleitung; Gesetze und Verordnungen, Gemeinnütziges wurde beibehalten und jeder Abschnitt auf den aktuellsten Standpunkt fortgeführt. Möge sich auch die neue Auflage ebenso viele Freunde erwerben, wie die vorhergehenden!

Platner, Dr. Gustav. Die Mechanik der Atome. Berlin W. 1901. Verlag von M. Krayn. Preis M. 2,50.

Der den Lesern unserer Zeitschrift wohlbekannte Herr Verfasser hat in vorliegendem Werke den Versuch gemacht, die mechanische Wärmetheorie nach verschiedenen Richtungen hin auszubauen. Der leitende Gedanke des Werkes ist der, der bei der grossen Menge der Forscher und der divergierenden Ideengänge derselben auftretenden Zersplitterung in Theorieen und Hypothesen dadurch vorzubeugen, dass der Beweis erbracht wurde, dass sich sämtliche Prozesse der Chemie und Physik auf einheitliche Gesichtspunkte, nämlich auf die Mechanik der Atome und Moleküle bezw. des Aethers zurückführen lassen. Wenn irgend ein Bestreben verdienstvoll genannt werden muss, so ist es sicherlich das des Verfassers. Die unglaubliche Haarspalterei und das Suchen nach unnötigen Theorieen, welche unter vielen Forschern der Jetztzeit Platz gegriffen haben, haben nicht segensreich gewirkt. Es ist hier nicht der Ort, alle die unheilvollen Folgen dieser Verhältnisse aufzuzählen. Dass sich aber aus der Fülle der Theorieen und Thatsachen auf grosse Gesichtspunkte zurückkommen lässt, hat Verfasser in diesem Werke bewiesen. In dem Bestreben, die Möglichkeit dieser Konzentration auf Axiomeinheiten zu zeigen, konnte und wollte Verfasser kein vollständiges Werk schaffen, das jede einzelne Thatsache in den Kreis seiner Betrachtung zieht. Die Ausführungen, welche jedoch alle wichtigen Probleme behandeln, dürften sicherlich in hohem Masse das Interesse der Fachgenossen erregen.

Buchner, Georg. Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Berlin 1901. Verlag von M. Krayn. Preis elegant gebunden M. 7.—

Schon beim Erscheinen der ersten Auflage hat dieses Werk allseitigen Beifall gefunden, dessen Ursache wohl in erster Linie darin zu suchen ist, dass es im Gegensatze zu den zahlreichen, den Markt überschwemmenden sinn- und kritiklos zusammengestellten »Rezeptbüchern« ein Buch war, dessen Inhalt auf ernsten wissenschaftlichen Kenntnissen und Erfahrungen sich aufbaute und das nur solche Vorschriften gab, die sich in der Praxis bewährt haben. Die neue Auflage ist gegenüber der ersten bedeutend erweitert, die Füh-

lung mit der Praxis hat das Werk behalten und es sind aus demselben veraltete Angaben entfernt und durch neuere ersetzt worden, über die sichere praktische Erfahrungen vorlagen. Ausser einem allgemeinen Teil, der sich mit dem Färben der Metalle überhaupt, mit der Wahl der Färbung, den Vorbereitungen u. s. w. befasst, enthält das Buch eine ausführliche Darstellung aller bekannten Methoden der Metallfärbung, also der chemischen, galvanischen und mechanischen Metallfärbung, sowie das Färben der einzelnen Metalle. Auch in Bezug auf die Ausstattung hat das Werk gegenüber der ersten Auflage wesentliche Fortschritte gemacht, und es stellt jetzt einen stattlichen Band dar, in dem jeder, der auf dem Gebiete der Metallfärbung zu arbeiten hat, sicherlich genauesten Rat und Auskunft und eingehendste Belehrung finden wird.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patente.

Kl. 48a. D. 10011. Verfahren zur Herstellung festhaftender glatter galvanischer Niederschläge. Friedrich Darmstädter, Darmstadt.

Kl. 21f. B. 25 552. Glühkörper mit einem Mantel aus seltenen Erden für elektrische Glühlampen. André Blondel, Paris.

Kl. 21g. D. 11 620. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Einstellung der Anode. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21g. D. 11 621. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21b. H. 22 943. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. William Wallace Hanscom und Arthur Hough, San Francisco.

Kl. 48a. N. 5337. Verfahren zur Herstellung unablösbarer galvanischer Metallniederschläge auf Celluloidgegenständen. Adolf Neuhuner, Rudolf Grotte und Franz Calous, Tachau, Böhmen.

Kl. 21f. D. 10636. Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen. Fritz Dannert, Berlin.

Kl. 21b. G. 15 239. Elektrischer Ofen, bei welchem die Beschickung durch in demselben erregte Induktionsströme erhitzt, bezw. geschmolzen wird. Gysinge Aktiebolag, Stockholm.

Kl. 40a. M. 18 937. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. Firma E. Merck, Darmstadt.

Kl. 21b. C. 9040. Positive Polelektrode. Zus. z. P. 94 167. Merv de Contades, Paris.

Kl. 21h. B. 27 396. Verfahren zum Löten und Schweissen von Metallen mittels elektrischen Lichtbogens. Firma Hugo Brehmer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21h. M. 18 361. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. Fausto Morani, Rom.

Kl. 48a. G. 15 489. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. Gerhardt & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21b. G. 14 536. Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. Johann Garassino, Turin.

Kl. 21g. S. 14 435. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 107 470. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 12n. P. 11 731. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali. Hippolyte Pallas, Felix Cotta und Adolphe Gouin, Marseille.

Kl. 12i. S. 13 992. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Erteilungen.

Kl. 12i. 123 692. Verfahren zur Herstellung von Graphit aus Kohle mittels elektrischer Ströme. J. Rudolphs und J. Härdenk, Stockholm.

Kl. 48a. 123 658. Verfahren zur Vorbereitung von Kathoden zur unmittelbaren Herstellung polierter Metallblätter auf elektrolytischem Wege. E. Schröder, Berlin, Köthenerstr. 33.

Gebrauchsmuster.

155 829. Galvanisches Element, bei welchem das untere Kohlenende vermittels eines Gummischuhes eine am Boden des Gefässes angebrachte trichterförmige Erhöhung übergreift. Wilhelm Erny, Halle a. S., Blücherstr. 10.

Kl. 21b. 156 152. Galvanisches Element mit zwei aus Pechguss bestehenden Decken und einem Zinkcylinder, dessen Ableitungssteg mit demselben aus einem Stück — ohne Lötung — hergestellt ist. Nikolaus Schons, Trier, Jüdemerstr. 26.

Kl. 12h. 156 898. Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nicht leitendem Material, wobei ein Blatt Platinfolie wechselseitig auf die rechte oder linke Seite der Elektrodenplatte gespannt ist zur Förderung des elektrochemischen Effektes und der Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse. Alfred Vogelsang, Dresden, Rosenstr. 54.

Kl. 12h. 156 899. Elektrodenplatte, zusammengesetzt aus einzelnen Stäben aus nicht leitendem Material, wobei jeder zweite Stab mit Platinfolie überzogen ist zur Förderung des elektrochemischen Effekts und Erhöhung des Widerstandes gegen mechanische Einflüsse. Alfred Vogelsang, Dresden, Rosenstr. 54.

Kl. 12h. 157 840. Verbesserung des Hoffmann'schen Wasserzersetzungsapparates durch eine Ueberlaufsicherung und eingeschmolzene Platinelektroden mit auswechselbaren Glaskuppen. E. Geissler & Co., Berlin.

Kl. 21b. 157 924. Galvanische Batterie aus Elementen mit horizontalen Elektroden, auf deren Kathoden die depolarisierende Flüssigkeit innerhalb des Elektrolyten tropfenweis auffliesst. Leopold Ehrenberg, Charlottenburg, Weimarerstr. 32.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 8. 1. November 1901.

ÜBER EINIGE IN DER ELEKTROCHEMISCHEN ALKALI-INDUSTRIE GEBRÄUCHLICHE VERFAHREN.

Von *Heinrich Seibert,* Kötzschenbroda.

Bei der immer mehr zunehmenden Anwendung der Elektrolyse zur Fabrikation von Alkalien hielt ich es für angebracht, da noch sehr wenig über dieses Gebiet bekannt ist, einen etwas ausführlicheren Bericht über die praktischen Erfahrungen, die man auf diesem Gebiete gemacht hat, nachstehend zu veröffentlichen; ausserdem soll er denen, die sich für diese Industrie interessieren, über die Methoden, die auf diesem Gebiete gang und gäbe sind, einen kurzen Ueberblick gewähren.

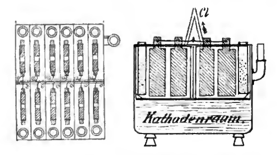


Fig. 93. Bad mit Cementdiaphragmen und Kohlenanoden.

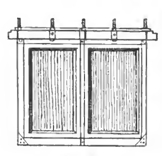
Bei der elektrolytischen Fabrikation von Aetzalkalien unterscheidet man zunächst zwei verschiedene Arten der Elektrolyse: 1. die Elektrolyse der betreffenden Alkalichloriden in konzentrierter wässeriger Lösung, und zweitens die Elektrolyse der Chloride im feurigflussigen Zustande. Zunächst will ich die Elektrolyse der Chloride im gelösten Zustande beschreiben; man unterscheidet hierbei wesentlich 2 Gruppen: erstens die

Anwendung von Eisenblech als Kathode, und zweitens die Anwendung von Quecksilberkathoden; die Anwendung von Eisenkathoden hat sich gut bewährt und wird daher auch oft angewandt.

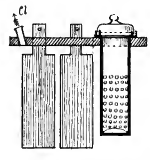
Die Fabrikation zerfallt in folgende Operationen: 1. Die Herstellung einer konzentrierten Chlorkalium- bezw. Chlornatriumlösung, 2. die Elektrolyse derselben in den elektrolytischen Bädern, 3. das Eindampfen der elektrolysierten Lösung und Ausscheiden des darin enthaltenen Chlorkaliums bezw. Chlornatriums, bis zur Konzentration und Lagern der fertigen Lauge, oder wenn festes Aetznatron bezw. Aetzkali erzeugt werden soll, das weitere Eindampfen der fertigen Lauge in Schmelzkesseln.

Die Lösung der betreffenden Chloride wird bewirkt in grossen cylindrischen Gefassen, die mit Rührwerk versehen sind und eine möglichst konzentirerte Lösung hergestellt, zweckmässig unter Anwendung heissen Wassers; da das anzuwendende Chlorkalium bezw. Kochsalz oder Soole gewöhnlich noch suspendierte Verunreinigungen enthält, passiert die Lösung für die Baderanlage eine Filterpresse; bei Anwendung von Soolen ist ausserdem der darin enthaltene Gyps auszufallen.

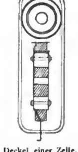
Die Bader bestehen aus eisernen Kästen, welche den Kathodenraum bilden, wahrend in dieselben die Anodenzellen eingehangt sind. Man unterscheidet zwei Arten von Bädern: solche, bei denen Kathodenlauge, wenn sie einen bestimmten Prozentsatz Aetzalkali enthält, abgelassen wird, um dann mit frischer Chloridlösung gefüllt zu werden, und solche, die ununterbrochen arbeiten, indem in die Anodenzellen soviel Alkalichloridlösung zufliesst, als im Kathodenraum elektrolysierte Lauge abfliesst. Von diesen beiden hat sich das erstere am besten bewährt, da es keinerlei Schwierigkeiten bietet. Die Bader besitzen gewöhnlich eine Grösse von 5—10 cbm Inhalt. Umstehende Fig. 93 stellt ein solches Bad dar mit Anodenzellen etc. Der Länge nach zerfällt jedes Bad in zwei gleiche Teile; durch Scheidewände zerfällt das Bad in eine Anzahl Kammern, in welche alsdann die Anodenzellen eingesetzt oder eingehangt werden. Die Zahl der einzuhängenden Zellen kann beliebig gewählt werden, je grösser das Bad, um so mehr Zellen; man geht zweckmassig nicht über 10 cbm Bad-Inhalt hinaus, damit, wenn sich Reparaturen nötig machen und das Bad ausgeschaltet werden muss, die übrige Zersetzungsanlage nicht stark durch die Stromdichte beeinflusst wird. Die Zellen bestehen gewöhnlich aus Steingut- oder Cementgerippe oder, was noch haltbarer ist, Eisengerippe mit Cementumkleidung, in welches dann die Diaphragmen eingesetzt und verkittet werden. Die Diaphragmen können aus sehr verschiedenartigem Material bestehen; bewährt haben sich Cement-Diaphragmen desgl. solche aus Asbest, Seife, D. R. P. 79258, Pergament mit Kalkbelag, den man nach D. R. P. 64671 erhält, indem man der Anodenflüssigkeit $CaCl_2$ zusetzt, und Kalkstein-Diaphragmen D. R. P. 82352; letzterer ist so gut wie indifferent gegen die Produkte der Elektrolyse. Cement- und Asbestdiaphragmen haben eine Lebensdauer von mindestens 1/2 Jahre bei geregeltem Betrieb. Da Asbestdiaphragmen, wenn sie nass werden, nicht mehr fest genug sind und beim Entleeren des Bades zerreissen würden,



Zelle leer.



Zellendeckel mit 2 Anoden und Salztopf mit hydraulischem Abschluss.



Deckel einer Zelle. (Horizontalschnitt.)

Fig. 94. Zelle mit Cementdiaphragmen.

da die Anodenzellen gefüllt bleiben, wendet man ein Unterstützungsgerüst an, wodurch die Lebensdauer fast unbegrenzt wird.

Die Platten können direkt in das Zellengerippe eingesetzt werden und verkittet man dann das Ganze, die Fugen etc., mit Cementmörtel, lässt mehrere Tage abbinden, füllt die Zelle mit Wasser, um die Salze in den Diaphragmen auszulaugen, so ist die Zelle soweit fertig. Auf die Zelle kann ein Deckel mit Kohlenanoden aufgeschraubt werden. Der Deckel besteht zweckmässig aus Cement oder Steingut; derselbe ist mit einer Anzahl Oeffnungen versehen, welche zum Einsetzen der Kohlenanoden dienen, ausserdem enthält er eine Vorrichtung, bestehend aus einem cylindrischen Gefass, das unten mit einem Boden versehen ist, aber in der Seitenwand eine Anzahl Oeffuungen enthält; in dieses Gefäss wird von Zeit zu Zeit festes Chloralkali und Wasser nachgefüllt, um in der Anodenzelle eine konzentrierte Lösung zu erhalten; ausserdem besitzt diese Vorrichtung zweckmässig auf dem Deckel einen hydraulischen Abschluss, damit unter keinen Umständen Chlor austreten kann. Das Chlor entweicht gewöhnlich durch einen im Zellendeckel angebrachten Stutzen, als Fortsetzung dessen ein Glasrohr dient. Die Glasröhren münden dann in ein weites Bleirohr, welches die ganzen Ableitungen der Zersetzungsanlage aufnimmt, und das nach dem Verbrauchsort des Chlorgases führt; gewöhnlich dient dasselbe zur Chlorkalkfabrikation indem man es in grossen Bleikammern über gelöschten Kalk leitet, bis derselbe damit gesättigt ist. Da gleichzeitig mit dem Chlor die äquivalente Menge Wasserstoff gebildet wird, wurde schon verschiedene Mal vorgeschlagen, denselben mit dem Chlor zweckmässig zu binden unter Bildung von Salzsäuregas; bisher scheinen diese Vorschläge noch nicht im grossen Massstabe ausgeführt worden zu sein. Als Anoden haben sich Kohlenelektroden bewährt; man wendet dieselben in Form von runden, innen hohlen Cylindern an von ca. 10 cm äusserem Durchmesser und bis über 1 Meter Länge an, ausserdem haben sich mit noch besserem Erfolg Kohlenplatten bewährt. Zum Zuführen des Stromes sind beide Arten mit einem Ansatz versehen; derselbe führt durch den Zellendeckel und ist in demselben luftdicht eingedichtet. Ein entsprechend ausgeführter Kontakt dient zur Zuleitung des Stromes; gewöhnlich enthalt jede Zelle wieder eine Anzahl Elektroden, die durch ein gemeinsames Kupferband mit der Hauptleitung verbunden sind, die der Länge nach über sämtliche Bäder hinwegführt. Die Kohlenelektroden werden von der deutschen Industrie in hervorragendster Ausführung geliefert und die deutschen Fabriken dieser Art geniessen Weltruf. Der Kathodenraum ist versehen mit einer Füllvorrichtung, einer Entleerungsvorrichtung, einer Ableitung für das Wasserstoffgas, einem Stutzen, um jederzeit Proben entnehmen zu können, und wenn in der Hitze elektrolysiert wird, noch mit einem Dampfheizkörper; in diesem Falle wird denn das Bad zweckmässig noch mit Wärme-Isolationsmasse versehen; am zweckmässigsten ist es, bei mässig erhöhter Temperatur zu elektrolysieren, da hierbei der Widerstand im Bade geringer ist, als wenn man in der Kalte elektrolysiert, andererseits ist der Aufenthalt in einem solchen Raume nicht so gesundheitsschädlich, als wenn bei 90—100° elektrolysiert wird, wie solches im Gross-Betriebe ausgeführt wird, da hierbei durch das Chlor die Dichtungsmaterialien, wozu man gewöhnlich Bitumen und dergl. anwendet, stark angegriffen werden und Chlorphenole gebildet werden, die sehr gesundheitsschädlich sind, während diese Einwirkung bei mässig hoher Temperatur bei weitem nicht so stark ist; ausserdem ist die Wärmeausstrahlung nicht so gross. Gewöhnlich arbeitet man mit einer Stromdichte von 150—200 Amp. pro qm. Es ist infolgedessen im Gross-Betriebe eine grosse Apparateneinheit erforderlich. Das entweichende Chlor enthält gewöhnlich noch Kohlensäure, die sich bei sekundären Prozessen während der Elektrolyse bildet durch Bildung und Zersetzung von Hypochloriten, dic bei der Elektrolyse am Anodenpol Sauerstoff entwickeln, welcher auch die Anoden aus Kohle angreift und Kohlensäure bildet; man hat daher auch Platinfolie für den Gross-Betrieb vorgeschlagen. Man elektrolysiert die Bäderlauge, bis dieselbe nur noch wenig Aetzalkali enthält, was bei den gewöhnlichen Grössenverhältnissen in etwa 3 Tagen erreicht ist. Die Bäderlauge wird in Montejus abgeleitet und von hier in die Eindampfpfannen gedrückt; man unterscheidet mehrere Arten von Verdampfapparaten, die sich für diesen Zweck eignen. Es giebt solche mit offenem Vakuum, bei denen das sich ausscheidende Alkalichlorid kontinuierlich aus der Lauge entfernt wird, und solche bei denen dies von Zeit zu Zeit geschieht. Auch werden ähnliche Apparate gebaut, die ohne Vakuum arbeiten und wobei der entweichende Dampf zum Heizen von Vakuumapparaten dient, in denen die Lauge, die in ersteren bereits bis zu gewissem Grade ein-

gedampft ist, bis zur genügenden Konzentration verdampft wird. Das ausgeschiedene Salz wird mit Elevatoren auf Nutschen oder Centrifugen gebracht, abgenuscht bezw. abgeschleudert, noch einige Mal mit Soole oder Chlorkaliumlösung abgedeckt, und kann das restierende gereinigte Alkalichlorid wieder zum Herstellen von Lösung für den Kathodenraum dienen. Es als Füllungsmaterial für die Anodenzellen zu verwenden, ist etwas unvorteilhaft, da es gewöhnlich noch Aetzalkali enthält. Die konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge ist nun soweit fertig und wird zweckmassig einige Zeit klären lassen, ehe sie zum Versandt kommt. Da die Lauge aber so noch KCl bezw. NaCl enthalt, kann man sie ziemlich stark eindampfen, wobei alsdann fast alles KCl ausgeschieden wird, und die Lauge, wenn man ein fast chemisch-reines Produkt erhalten will, dampft man dann bis fast zur Sättigung ein und rührt sie, bis sie kalt ist. Es scheidet sich krystallisiertes KOH bezw. NaOH ab, das noch Krystallwasser enthält; man lässt alsdann auf einem Sieb abtropfen, schleudert die Krystalle und deckt dieselben mit wenig Wasser und löst sie in Wasser auf, wodurch man dann eine wasserhelle und eisenfreie Lauge mit nur wenig KCl bezw. NaCl Gehalt erhält. Wenn man Aetzkali in fester Form herstellen will, dampft man die geklärte Lauge in Schmelzkesseln aus Nickel oder noch besser Silber von 1—1,5 cbm Inhalt bis zur gewünschten

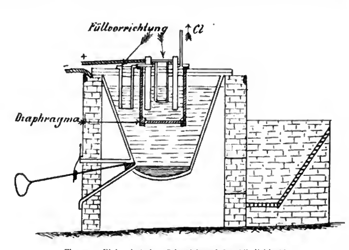


Fig. 95. Elektrolytischer Schmelzkessel für Alkalichloride.

Konzentration ein; zweckmässig setzt man zur Oxydation des Eisens etwas Schwefel oder Salpeter zu, wodurch das Aetzkali eine schönere Farbe erhält. Gusseiserne Kessel zum Herstellen von Aetzkali anzuwenden ist nicht zweckmässig, da dasselbe von Aetzkali zu stark angegriffen wird. Zur Herstellung von festem Aetznatron sind gusseiserne Kessel jedoch sehr gut zu gebrauchen und man erhält ein rein weisses Aetznatron. Die fertigen Schmelzen werden dann in Trommeln aus Eisenblech gegossen, luftdicht verschlossen und so zum Versandt gebracht.

Bis jetzt ist es besonders die Aetzkalifabrikation, die im Grossbetriebe ausgeführt wird, da dieselbe insofern ökonomischer ist als Aetznatronfabrikation, als sie eine grössere Ausbeute ergiebt.

Die Anwendung von Quecksilberkathoden hat mancherlei technische Vorteile; von Nachteil sind besonders die hohen Anschaffungskosten, ausserdem aber auch die Verluste; es bilden sich nämlich auf der Oberfläche sogenannte Quecksilbermulls; es ist dies fein zerteiltes Quecksilber, das nicht mehr gut mit der Kathode zu vereinigen ist, da es sich bipolar schaltet; Kellner sucht dies zu vermeiden durch Anwendung einer Sekundärelektrode, wobei der Wasserstoff an der Sekundärelektrode von Eisen entweicht. Infolge seines niedrigeren spezifischen Gewichtes bleibt das Quecksilberamalgam an der Oberfläche des Quecksilbers; dieses zu

verhindern, wurde der Vorschlag gemacht, das Quecksilber immer in Bewegung zu erhalten, was aber wieder, da man mit verhältnismässig niedriger Stromdichte arbeiten muss, infolge der kolossalen Apparateneinheit, die erforderlich ist, und der bedeutenden zur Bewegung erforderlichen Kraft nicht mehr ökonomisch ist. Jedenfalls ist die Anwendung von Quecksilberkathoden nur da im grossen Massstabe ausführbar, wo billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, da alsdann, wie vorgeschlagen worden ist, das gebildete Amalgam mit Wasser oder Wasserdampf zersetzt und direkt eine konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge erhalten werden kann, während in diesem Falle bei Anwendung von Eisenkathoden doch noch eine verhältnismässig grosse Dampfkesselanlage vorhanden sein muss, um die Bäderlauge einzudampfen.

Wenn billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, kann man die betreffenden Alkali-

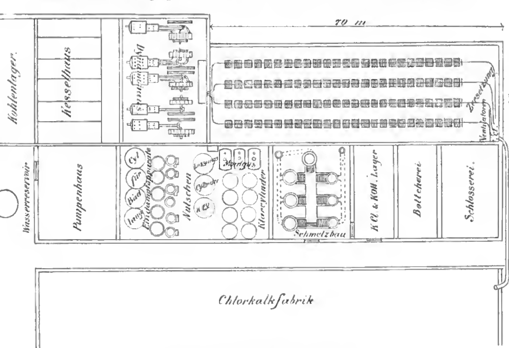


Fig. 96. Schema einer Fabrikanlage für Alkali-Industrie.

chloride in feurig-flüssigem Zustande elektrolysieren unter Anwendung von Kathoden aus Blei oder anderem Schwermetall. Als Anodenmaterial verwendet man dann gewöhnlich dasselbe Metall, welches die Kathode bildet.

Der Prozess verläuft folgendermassen:

In einem gusseisernen Kessel schmilzt man Alkalichlorid und macht den Kessel zur Kathode, während man als Anode dasjenige Metall anwendet, dessen Legierung mit dem Alkalimetall gebildet werden soll; man elektrolysiert unter Anwendung eines sehr widerstandsfähigen Diaphragmas; zweckmässiger ist jedoch die Anwendung von Kohlenanoden, da dieselben nicht so oft zu erneuern sind, während das legierende Metall gleichzeitig mit Alkalichlorid in die Schmelze eingetragen wird; von Zeit zu Zeit wird die Legierung abgestochen und in Barren gegossen; dieselbe kann in Wasser oder besser Wasserdampf zersetzt werden, und man erhält auf diese Weise direkt eine konzentrierte Kali- bezw. Natronlauge, und Bleischwamm bleibt zurück, der wieder in den elektrischen Schmelzkessel eingetragen wird; auch kann die erhaltene Legierung als solche in vielen Fällen als Ersatz für Alkalimetall dienen

und ist diesem oft noch vorzuziehen, da sie nicht so energisch wirkt, was mitunter wichtig ist; auch hat dieses Verfahren den Vorzug, dass man mit sehr hoher Stromdichte arbeiten kann, wodurch viel an Raum und Anlagekapital gespart wird. Da aber Alkalilauge, wenn auch in geringen Mengen, Blei löst, so muss dasselbe fur manche Zwecke zuerst ausgefällt werden. Wenn der Prozess im Gange ist, wird die Schmelze schon durch die Stromwärme allein in Fluss gehalten. Figur 95 stellt einen solchen elektrolytischen Schmelzkessel dar. Dieses Verfahren ist der »Acker Elektrochemical Comp.« gesetzlich geschützt und wird an den Niagara-Fällen im grossen Massstabe ausgeübt.

Ausser Aetzalkalien und Chlorkalk fabriziert man in neuester Zeit in elektrochemischen Alkalifabriken auch Pottasche (Kal. carbonic.). Während man seither aus Pottasche bezw. Soda durch Kaustizieren Aetzalkalien erzeugte, verfährt man in diesen Betrieben gerade umgekehrt, indem man, wie oben beschrieben, eine möglichst chlorkaliumfreie Kalilauge erzeugt, dieselbe dann verdünnt und dann mit Kohlensäure sättigt, bis kein. freies Aetzkali mehr vorhanden ist; man pumpt zu diesem Zweck die Lauge über Absorptionsapparate und fuhrt ihr von unten einen Kohlensäurestrom entgegen; die Absorptionstürme sind ähnlich gebaut wie die Solvaytürme in der Ammoniaksodafabrikation; zum Karbonatieren verwendet man Kalkofengas oder die Rauchgase von Dampfkesseln oder anderen Feuerungen; die Kohlensäure muss zuerst gereinigt werden von Schwefelwasserstoff und Flugasche und wird zweckmässig durch einen Kompressor durch die Absorptionsapparate geblasen; hierbei erhitzt sich die Lauge sehr stark. Die fertige Pottaschenlauge wird dann zweckmässig unter Vakuum weiter eingedampft, wobei sich krystallisierte Pottasche ausscheidet, welche abgeschleudert oder abgenutscht, mit Wasser abgedeckt und sodann mit Dampf getrocknet und kalziniert wird in Flammöfen oder auch in Trockenapparaten v. Thelen u. dergl.

Da die Elektrolyse unter Anwendung einer Eisenkathode am meisten verbreitet ist, so will ich nachstehend einen Plan folgen lassen mit Rentabilitätsberechnung für eine Anlage, die mit Dampfdynamos arbeiten soll für eine tägliche Produktion von 10 000 kg festem Aetzkali 90,8° (Gew.) KOH oder die entsprechende Menge Lauge und 15 550 kg Chlorkalk mit 35 % wirksamem Chlor. In 10 000 kg 91 % Aetzkali sind 9100 kg reines KOH enthalten; eine Amp.-Std. erzeugt bei 80 % Nutzeffekt 1,66 g KOH, mithin sind erforderlich Amp.-Std. für 9100 kg = 9 100 000 : 1,66 = 5 481 927 Amp.-Std. : 24 = 228 413 Amp.; angewandt sollen Cementdiaphragmen werden; an Spannung sind ca. 4 Volt aufzuwenden; es ergiebt dies eine notwendige elektrische Kraft von 228 413 × 4 = 913 652 Watt : 736 = 1241 elektr. HP; nimmt man an, dass bei der Umsetzung von mechanischer Kraft in elektrische Energie 17 % verloren gehen, so wären aufzuwenden 1495 mechanische HP für elektrische Energie für die Zersetzungsanlage; hierzu kommen dann noch ungefähr 150 HP zum Betrieb von Pumpen, Transmissionen, Hebewerken, Rührwerken, Transportvorrichtungen etc., also in Summa ca. 1650 mechanische HP; gearbeitet soll werden mit einer Stromdichte von 200 Amp., pro qm Kohlenanoden berechnet; die anzuwendenden Anoden sollen eine wirksame Oberfläche haben von à 4800 qcm, einer Grösse entsprechend von 30 × 80 cm und 8 cm Dicke; da die beiden Seiten ausgenutzt werden, so ergiebt dies eine wirksame Fläche von 30 × 80 × 2 = 4800 qcm; pro Zelle sollen 2 solcher Anoden entfallen = 9600 qcm; nehmen wir das Bad mit 12 Zellen an, so ergiebt dies pro Bad 11,520 qm; pro qm = 200 Amp. = 2304 Amp. pro Bad, und fur die Gesamtanlage sind somit erforderlich 99 Bäder; nehmen wir noch 1 Bad hinzu, so ergiebt dies 100 Bäder, damit, wenn 1 Bad defekt wird, die Stromdichte in den übrigen Bädern nicht zu hoch wird; dieselben mögen für den Kathodenraum ca. 5 cbm Inhalt haben, und werden die einzelnen Bäder in Reihen hintereinander aufgestellt, und muss jedes Bad mit Ein- und Ausschaltevorrichtung versehen sein. Zur Bedienung von 6 Bädern ist 1 Mann nötig, also für die ganze Anlage ca. 17 Mann und 1 Aufseher, für 2 Schichten also 34 Mann und 2 Aufseher.

Zum Reparieren von Zellen und Herstellen der Diaphragmen seien nötig ca. 5 Mann und 1 Vorarbeiter in 1 Arbeitsschicht; ausserdem seien nötig 2 Mann, die das Entleeren und Füllen der Bäder besorgen; nunmehr kommt die Bäderlauge in die Eindampfapparate. Zur Bedienung derselben seien insgesamt ca. 10 Mann nötig, in 2 Schichten = 20 Mann + 2 Aufseher; zur Bedienung des Maschinenhauses, in welchem die zum Betrieb nötigen Pumpen etc. aufgestellt sind, 2 Mann; im Dynamohause zur Bedienung der 4 im Betrieb befindlichen Dampfdynamos, von denen jede ca. 413 mechanische HP zu leisten hat, 4 Mann × 2 = 8 Mann; ausserdem wäre eine 5. Maschine

zur Reserve bereitzuhalten; zur Speisung dieser 4 Maschinen wären 4 grosse Röhrenkessel nötig und ein fünfter zur Reserve. Zur Bedienung dieser Kessel wären $8 \times 2 =$ 16 Mann nötig; zum Herstellen von 10000 kg Aetzkali wären 7 Schmelzkessel nötig, wie oben beschrieben; zur Bedienung derselben insgesamt 4 Mann; zur Chlorkalkfabrikation wären nötig ca. 15 Bleikammern und zur Bedienung derselben insgesamt mit Kalklöscherei und Sieberei ca. 20 Mann; ausserdem zur Ausführung von Reparaturen etc. ca. 12 Schlosser, 4 Bleilöter, ferner noch Bottcher, Hofarbeiter, Verlader etc., insgesamt ca. 150 Mann inkl. Aufseher. Wenn dieselben einen durchschnittlichen Tagelohn von 3,80 M. bekommen, so ergiebt dies eine Summe von 570 M. in 24 Stunden. An Chlorkalium sind nötig ca. 12400 kg (100 kg = 15,50 M.). Sa. = 1922 M.

Zur Herstellung von 15 550 kg Chlorkalk sind 9330 kg Aetzkali erforderlich, à 100 kg = 1,50 M. = Sa.: 140 M. Für Energie sind aufzuwenden ca. 31 680 kg Kohle mit einem Wert von 400 M.; ausserdem zum Schmelzen ca. 10 000 kg Kohle = 137 M.

Der Preis der zum Verpacken notwendigen Trommeln kann mit 11 M. für 1000 kg Aetzkali normiert werden, für 10 000 kg also 110 M.

Die Emballage für 1000 kg Chlorkalk kostet 17 M., mithin für 15 550 kg = 264 M.

Unter diesen Verhältnissen stellen sich die Gestehungskosten für 10 000 kg festen Aetzkali 91% und 15 550 kg Chlorkalk wie folgt:

1. Energiebedarf	=	400 M.
2. Chlorkaliumbedarf	=	1922 „
3. Kohlenbedarf	=	137 „
4. Kalkbedarf	=	140 „
5. Emballage	=	374 „
6. Arbeitslöhne und Reparatur	=	570 „
7. Amortisation	=	140 „
8. Direktion	=	100 „
9. Sonstige Interessen, Gehälter etc. einer Anlage v. 700000 M. Kapital	=	160 „
Sa.	=	3943 M.

NEUE GESICHTSPUNKTE FÜR DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DER SODA UND DES CHLORS.

Von *James Hobart.*

Um das Chlor und das Natrium während der Elektrolyse von einander zu trennen, muss zwischen den Elektroden eine Scheidewand vorhanden sein, welche für die Chlor- oder Sodalösungen, nicht aber für Elektrizität undurchdringlich ist. Die Zelle muss alsdann notwendig in zwei Teile geteilt werden, welche durch einen guten Elektrizitätsleiter mit einander verbunden sind. Die Trennungswand zwischen Soda und Chlor kann horizontal angebracht sein und der Unterschied im spezifischen Gewicht der beiden Produkte vorteilhaft dazu verwandt werden, die Trennung derselben ebenso schnell zu bewirken, als sie sich bilden. Chlor ist, obwohl ein sehr schweres Gas, doch leichter als die Lauge. Es steigt daher an die Oberfläche des Elektrolyten, sobald es an den Anoden frei wird, die im oberen Teile der Zelle sich befinden, während die schwerere Soda in die Lösung eintritt und zu Boden sinkt. Fig. 97 zeigt eine elektrolytische Zelle mit nur einer Flüssigkeit oder eine Zelle ohne Diaphragma. Die Zeichnung stellt nur das Prinzip dar, während die Einzelheiten fortgelassen sind. In dieser einen Flüssigkeit dient die Schwerkraft als

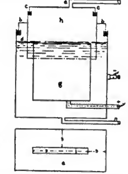


Fig. 97. Schematische Darstellung einer Zelle mit einer Flüssigkeit.

Diaphragma, ausser wenn die Ionen sich wieder vereinigen. Da dies in diesem Falle jedoch nicht wünschenswert ist, muss ein

Diaphragma oder eine ähnliche Vorrichtung angewandt werden.

Ausser Zellen mit nur einer Flüssigkeit giebt es auch solche mit zwei und drei Flüssigkeiten, von denen jede ihre Vorteile hat und die später erörtert werden sollen. Beim Studium der Hauptpunkte einer einfachen Zelle, wie in Fig. 97, muss man zuerst die erforderliche Konstruktion der Zelle prüfen.

In eine eingehende Beschreibung einer einfachen Zelle näher einzugehen, ist nicht notwendig; erwähnt sei, dass die die Anode bildende Kohlenplatte 9 × 9 Quadratzoll Fläche hat und 1 Zoll dick ist. Für die Anoden können Kohlenstangen angewandt werden; sie sind billiger, werden nicht krumm, und wenn eine oder auch mehrere zerbrechen, können sie leicht ersetzt werden, und zwar mit einem geringeren Kostenaufwand, als wenn eine einzige Platte ersetzt werden müsste.

Wir haben also

$$9 + 9 + 1 + 1 = 20 \times 9 = 180$$

Quadratzoll Kohlenoberfläche, welche mit dem Elektrolyten in Berührung steht und die, wie aus dem Grundriss der Fig. 97 zu ersehen ist, von den Zellwandungen überall 3" entfernt ist. Der Behälter, in welchem die Kohlenplatte sich befindet, ist aus Eisen hergestellt und dient als Kathode, da er in den elektrischen Stromkreis direkt eingeschaltet ist. Wie Fig. 97 zeigt, besitzt der Behälter einen Deckel, der mit seinen Rändern bei b in eine Wasserleiste taucht. An diesem Deckel ist ein zweiter Behälter angebracht, der nach unten und unter die Oberfläche des Elektrolyten hinunterreicht. Dieser zweite Behälter besitzt, wie der erste Behälter, einen gleichen Deckel mit Wasserabschluss, siehe Fig. 97. Von diesem Deckel des zweiten Behälters geht das Rohr e ab, das zur Abführung des Chlors dient.

Während des Betriebes wird der Elektrolyt in gleicher Höhe der Oberkante der Kohlenplatte gehalten. Es schadet zwar nichts, wenn er etwas höher sich befindet; wenn aber das Niveau unter die Oberkante der Kohlenplatte fällt, geht ebenso viel wirksame Fläche verloren, als darüberstehende Teile vorhanden sind, wodurch natürlich die Kapazität des Apparates beeinträchtigt wird. Bei diesem Behälter stellt sich der Atomwiderstand wie folgt dar:

Aus einer im verflossenen Mai im American Electrician veröffentlichten Tabelle findet man, dass eine gesättigte Lösung von Chlornatrium (NaCl) einen Widerstand von 5,3 Ohm pro ccm bei 13° C. (55,4° F.) besitzt. Drei Zoll oder etwa 8 cm geben einen Totalwiderstand von

$$5,3 \times 13 = 68,9 \text{ Ohm}$$

dividiert durch die Anzahl der Centimeter des Querschnittes des Elektrolyten. Ist die Breite der Kohlenplatte 23 cm, die ausgesetzte Oberfläche 50 cm, so ergiebt eine Querschnittsfläche von 23 × 50 = 1150 cm². Dadurch wird der Total-Widerstand von

68,9 gleich $\frac{68,9}{1150} = 0,599$ oder ungefähr 0,6 Ohm.

Dies ist also die entgegenwirkende elektromotorische Kraft, welche zuaddiert werden muss. Diese Kraft wird durch die Elektroden erzeugt, welche als Batterie zu wirken suchen. Sobald der Strom geschlossen ist und die Moleküle polarisiert werden, erregt ihr Vereinigungsbestreben einen Strom von etwa 1—2 Volt Spannung. Sicherheitshalber nimmt man diesen Gegendruck zu 2 Volt an. Um daher diese 2 Volt im Strom zu neutralisieren, fügt man einfach 2 Ohm zu dem Widerstand der Zelle hinzu.

Den Gesamtwiderstand der in Fig. 97 dargestellten Zelle kann man daher zu 2,06 Ohm annehmen. Die für jede Elektrode erforderliche Oberfläche beträgt 50 bis 300 cm² Oberfläche pro Ampère. Die kleinere Oberfläche wird einen grösseren Betrag an Metall niederschlagen; doch hat die grössere Form bei der Elektrolyse den Vorteil, dass die Luftbläschen gesammelt und ausgeschieden werden, ohne dass die wirksame Fläche zerteilt werden braucht, so dass der Widerstand ausserordentlich gross wird. Der in irgend einem Leitungsdraht fliessende Strom sollte nicht 2000 Ampère pro Quadratzoll Querschnitt überschreiten, und es ist in der That besser, den elektrischen Strom in den Leitungen auf 1000 Ampère pro Quadratzoll zu beschränken. Der Totalbetrag des Kupfers ist zu klein, als dass er als Faktor in Betracht käme.

Wir können jetzt sehen, was mit der Zelle in Fig. 97 durch beide extremen Werte für die Oberfläche erreicht werden kann, nämlich 50 und 300 cm² pro Ampère. Da ungefähr 1150 cm² vorhanden sind, kann der vorgesehene Strom von 3,8 bis 23 Ampere variieren. Nimmt man den letzteren Strom, so müssten die kupfernen Leitungsdrähte einen Durchmesser von 0,17841 Zoll besitzen, was einem Widerstand von 0,34120 Ohm pro 1000 Fuss entspricht. Ein solcher Draht würde etwa 25 Ampère aus-

halten bei einer Temperaturerhöhung von nicht über etwa 5^0—10^0 C.

Wenn unter den oben erwähnten Umständen gearbeitet wird, würde pro Stunde eine gewisse Quantität NaCl niedergeschlagen werden, und diese Menge wird leicht durch früher angegebene Methoden gefunden.

Unter Hinweis auf diese Methoden kann man bestimmen, wie viel Strom erforderlich sein wird, um eine gewisse Menge Soda in einer bestimmten Zeit zu elektrolysieren.

Bezeichnet C den elektrischen Strom in Ampère, T die Zeit in Sekunden. $C \cdot T = Q =$ Quantität in Coulomb, z die elektrochemische Aequivalenz w das Gewicht in Grammen der freigewordenen Ionen, so ist

$$w = CTz = Q \cdot z.$$

Daher ist der Gewicht eines Metalles, welches aus der Lösung irgend eines seiner

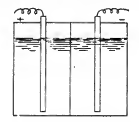


Fig. 98. Zelle mit Diaphragma.

Salze von einem Strom von C Ampère in T Sekunden niedergeschlagen wird,

$$w = CTz = 0{,}000\,10384\ CaT,$$

worin a die chemische Aequivalenz des Metalles ist.

Nun sind nach einer früheren Bestimmung 238,07 Gramm Natrium (Na) in einem Pfund des Salzes (NaCl) enthalten; daher wird zur Reduktion der 238,07 Gramm mit 23 Ampère die Zeit T erhalten, wenn man alle bekannten Grössen in die Formel einsetzt:

$$238{,}07 = 33\ T \cdot 0{,}00023873 \text{ oder}$$
$$238{,}07 = 0{,}000010384 \times 23 \times 22{,}99\ T$$
$$T = 43200 \text{ Sek. oder } 12^1/_{86} \text{ Stdn.}$$

Um diese Arbeit in einer Stunde zu verrichten, d. h. ein Pfund Salz in einer Stunde zu elektrolysieren, müsste man einen Strom von etwa 12×23 Ampère $= 276$ Ampère anwenden. Dies stimmt sehr genau mit den früher gegebenen Zahlen überein.

Theoretisch arbeitet also die einfache elektrolytische Zelle richtig; das Chlor gelangt in den Dom, und die Soda setzt sich am Boden des Behälters ab und kann durch das Rohr f nach Belieben abgeleitet werden. Bei der praktischen Ausführung wirken jedoch verschiedene Dinge störend einem erfolgreichen Arbeiten des Apparates entgegen. Während des Durchganges von der Kathode g nach dem Dome h bilden sich beträchtliche

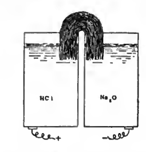


Fig. 99. Zelle mit zwei besonderen Behältern.

Mengen von Chlorwasserstoffsäure, da infolge der ausserordentlich grossen Verwandtschaft von Chlor und Wasserstoff der letztere aus dem Elektrolyten während des Durchganges des Chlors ausgeschieden wird.

Dadurch wird die obere Schicht der Flüssigkeit mit HCl durchsetzt, welche sich bald bis zu einem ziemlich tief unter dem

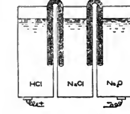


Fig. 100. Zelle mit gesonderten Behältern für drei Flüssigkeiten.

inneren Dome liegenden Punkte erstreckt. Die Salzsäure gelangt alsdann an den als Kothode dienenden Behälter und greift diesen an; ausserdem vereinigt sie sich wieder mit der Natriumlösung. Mit anderen Worten: die Produkte der Dissociation (Ionen) werden durch das Alkalisalz (Elektrolyt) verunreinigt, was eine sekundäre Elektrolyse erforderlich macht, welche wiederum ein besonderes Gefass für jede Elektrode, wie Fig. 99 zeigt, bedingt. Es giebt eine grosse Anzahl der verschiedensten Formen für elektrolytische Zellen. Meist nimmt man zwei Behälter,

in deren einem die Kohleuanode und in deren anderem die Eisenkathode sich befindet; auch können zwei Behälter aus Kohle und aus Eisen angewandt werden.

Ein Büschel loser Baumwolle wird mit NaCl-Lösung getränkt und mit den Enden in beide Gefässe gestülpt, s. Fig. 99. Wenn der Strom durch die Lösungen hindurchgeht, gelangt das Chlor in den Kohlenbehälter, während das Natrium nach dem Eisenbehälter wandert. Dadurch werden die Ionen vor einer Vermischung mit einander bewahrt.

Ferner giebt es auch eine Elektrolyse, bei der drei Flüssigkeiten in Anwendung kommen. Jedes Ion ist hier gleichfalls vor einer Vermischung mit dem andern sowohl als auch mit Alkalisalz (NaCl) gesichert.

Bei dieser Methode müssen selbstverständlich drei Gefässe verwendet werden, wie z. B. Fig. 100 darstellt. Hier befindet sich das Salz NaCl im mittleren Behälter; im Anodenbehälter ist mit HCl angesäuertes Wasser und in der Kathodenzelle eine Lösung von Aetznatron enthalten. Man löst nur soviel von jedem Element, als zum Leitendmachen des Wassers erforderlich ist.

In Fig. 100 sind die Baumwollbüschel ersetzt durch Glas- oder Porzellanröhren. Diese Syphons müssen aus einem nichtleitenden Material hergestellt und mit gepulvertem Koks, Kohle oder anderem porosen leitenden Material gefüllt sein.

Bei einer Anwendung eines Gefässes nach Fig. 98 muss auf das Diaphragma ganz besondere Sorgfalt verwendet werden.

DIE VIBRATIONSTHEORIE DER ELEKTRIZITÄTSERZEUGUNG UND DIE BEIDEN HAUPTSÄTZE DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

Von *Rudolf Mewes*, Ingenieur und Physiker.

I. Die direkte Umwandlung der Kohlenwärme in Elektrizität.

Bei den zahlreichen Arbeiten darüber, wie die Entstehung der Elektrizität zu erklären ist, haben die neueren Forscher in der Regel den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie als Grundlage benutzt, ohne zu bedenken, dass dieser Satz in der Carnot-Clausius'schen Fassung gar nicht haltbar ist, oder haben wenigstens bei ihren von anderen Grundannahmen ausgehenden theoretischen Entwicklungen diesen Satz als Richtschnur und Grenzscheide benutzt, gegen die man nicht verstossen bezw. über die man nicht hinwegsetzen dürfe. Recht lehrreich und bezeichnend für die augenblickliche Sachlage sind die Ausführungen von Max Frank in „Ueber das Prinzip der natürlichen Elektrisierung" (Elektrochemische Zeitschrift, VII. Jahrg. H. 12). Daselbst heisst es mit Bezug auf die Erklärung der Elektrizitätserzeugung auf Grund der Vibrationstherie:

»In der Umgebung der Lötstelle eines Zn/Cu-Paares bringt ein Strom von 1 Ampère immer noch eine der Stromstärke proportionale Abkühlung hervor; sicherlich wird also durch einen solchen schwachen Strom, wie $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Ampère, Abkühlung und nicht Erwärmung hervorgebracht. Es lässt sich also mit der grössten experimentellen Schärfe beweisen, für den speziellen Fall des Volta'schen Fundamentalversuches, dass die zum Betrieb des Voltastromes nötige Energie ganz in Form von Wärme zuströmt. Theoretisch lässt sich aber zeigen, dass es auch die Wärmebewegung ist, welche die freien elektrischen Spannungen des Zn und Cu bewirkt, und weiterhin, dass in allen Fällen die Energie in Form von Wärme, molekularen Bewegungen in das Zn übergehen muss, wenn sie als Ersatz für die verbrauchte elektrische Energie dienen soll, die durch Kontakt immer wieder neu erzeugt wird. Es ist also nur ein Vorurteil, wenn man glaubt, chemische Umwandlungen des Zn müssten stattfinden. Die lichtelektrischen Zellen beweisen auch experimentell, dass die chemische Thätigkeit vollständig ausgeschaltet werden kann. Aber offenbar rührte jenes Vorurteil davon her, weil man glaubte, die einzige Möglichkeit, ein Aequivalent für die Energie des erhaltenen Stromes zu bekommen, bestände einerseits in der Annahme solcher Umwandlungen, und um anderseits mit dem Carnot-Clausius'schen Prinzip, welches man für allgemein gültig hielt, nicht in Widerspruch zu kommen, die

Energie, welche durch den chemischen Angriff des Zinkes frei wird, werde nicht in der Form von Wärme zum Betrieb des elektrischen Stromes verwendet. Denn wäre dies der Fall, so folgte notwendig, dass ein galvanisches Element ein p. m. 2. A. ist, denn, nach dem Carnot-Clausius'schen Prinzip sollte der Nutzeffekt einer Maschine, die durch den Betrieb mittels Wärme Arbeit leistet, im Maximum höchstens $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ sein können, wenn T_1 und T_2 die äussersten absoluten Temperaturen bedeuten, zwischen denen die arbeitende Substanz sich bewegt. Da $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ stets ein echter Bruch ist, so musste man schliessen, dass der in Form von Wärme in die Maschine hineingesteckte Energiebetrag niemals als frei verwandelbare mechanische Energie vollständig wieder herauskommen könne. Beim galvanischen Element sind diese beiden Energien, die, welche verwandelt wird, und die, welche als elektrisch durch das Element erhalten wird, aber im allgemeinen nicht nur gleich, sondern man kann sogar noch mehr frei verwandelbare Energie aus dem Element herauskommen, als diejenige Energiemenge beträgt, welche durch den chemischen Umsatz frei wird.«

Anstatt nun aus den vorstehenden Prämissen den naheliegenden Schluss zu ziehen, dass das Carnot-Clausius'sche Prinzip nicht haltbar ist bezw. einer durchgreifenden Abänderung bedarf, wie dies beispielsweise auch Dr. Theodor Gross in »Robert Mayer und Hermann v. Helmholtz« (Verlag von M. Krayn-Berlin) betont, schwenkt der Verfasser, dessen Gedankengang mit den Gross'schen Entwickelungen grosse Aehnlichkeit besitzt, plötzlich ab und geht zu Spezialfragen der Elektrizitatserzeugung über. Wie die Elektrizitätserzeugung auf Grund der Vibrationstheorie zu erklären ist, habe ich sowohl in Einzelaufsätzen in dieser Zeitschrift als auch in Kapitel IV der »Elementaren Physik des Aethers« und in »Licht-, Elektrizitäts- und X-Strahlen« (Verlag von M. Krayn-Berlin) ausführlich dargelegt, so dass ich darauf hier nicht besonders einzugehen brauche und den Frank'schen Entwickelungsgang durch die von mir a. a. O. vor Jahren bereits gegebenen Schlussfolgerungen ergänzen und durch den Nachweis der Unhaltbarkeit des Carnot-Clausius-schen Prinzips sicher stellen kann.

In einem Thermoelement bildet sich, wie ich a. a. O. ausgeführt habe, beim Erwärmen der Lötstelle *b* ein Strom, welcher, wie die Ablenkung der Magnetnadel beweist, durch die erwärmte Berührungsstelle vom Wismuth zum Kupfer fliesst, also in der Richtung von *b* über *c* und *a* nach *b* zurück. Nach der Vibrationstheorie erklärt sich dieser Vorgang auf folgende Weise. Durch die Erwärmung nimmt die Lötstelle *b* eine ganz bestimmte Menge undulierender Wellen auf, welche, entsprechend den brechenden Kräften der das Thermoelement bildenden Metalle Wismuth und Kupfer, von *b* aus im Wismuth nach *a* und auch im Kupfer über *c* nach *a* fortgeleitet werden. Da jedoch die brechende Kraft der beiden Metalle eine verschiedene ist, so muss der Vibrationsstrom, den das besserleitende Metall durchlässt, grösser als der des schlechter leitenden Metalles sein; also ist der Thermostrom um so grösser, je grösser die brechende Kraft des Kupfers im Verhältnis zu derjenigen des Wismuth ist, d. h. derselbe ist der brechenden Kraft des Kupfers direkt und derjenigen des Wismuth umdekehrt praportional. Je grösser demnach die bei *b* zugeführte und die bei *a* weggenommene Wärme ist, um so grösser muss, vorausgesetzt, dass die brechenden Kräfte innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturintervalle nicht wesentlich verschiedene Werte annehmen, die Intensität des erzeugten Thermostromes sein, d. h. es muss die elektromotorische Kraft innerhalb gewisser Grenzen der Temperaturdifferenz der Lötstellen direkt proportional sein. Dies aus der Vibrationstheorie von mir abgeleitete Gesetz ist auf experimentellem Wege schon längst gefunden und durch die Erfahrungsthatsachen vollkommen bestätigt worden. Sind Q_1, Q_2 und Q_0 die zu- bezw. abgeführten Wärmemengen, T_1, T_2 und T_0 die entsprechenden absoluten Temperaturen und e_1, e_2 und e_0 die ihnen entsprechenden, vom absoluten Nullpunkt an gerechneten elektromotorischen Kräfte, so bestehen demgemäss die Gleichungen

$$\frac{Q_1 - Q_0}{Q_2 - Q_0} = \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0} = \frac{e_1 - e_0}{e_2 - e_0}.$$

Setzt man nun $T_2 - T_0 = 1$ und demgemäss $Q_2 - Q_0 = a$ und $e_2 - e_0 = b$, so folgt

$$Q_1 - Q_0 = a\ (T_1 - T_0)$$
$$e_1 - e_0 = b\ (T_1 - T_0).$$

$$\text{und } Q_1 - Q_0 = \frac{a}{b}\ (e_1 - e_0.$$

Den Wirkungsgrad des Verwandlungsvorganges der Wärme in Elektrizität würde man hiernach, wenn Q_2 bezw. $Q_2{}^1$ die an der

warmen Lötstelle zugeführte bezw. verbrauchte Wärmemenge ist

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_2}$$

erhalten; nun ist aber, wenn cp die spezifische Wärme des erwärmten Metalles ist, $Q_1 = cp\,T_1$, $Q_0 = cp\,T_0$, $Q_2 = cp\,(T_1 - T_0)$, so dass man durch Einsetzen

$$\eta = \frac{cp\,T_1 - cp\,T_0}{cp\,(T_1 - T_0)} = 1$$

erhält.

Nach dem Carnot-Clausius'schen Satze würde man dagegen das durch die Beobachtungen längst als falsch nachgewiesene Resultat

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_0}{Q_1} = 1 - \frac{Q_0}{Q_1}$$

erhalten. Damit wäre schon der Stab über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie gebrochen, wenn dieser nicht noch auf anderem Wege sich als unhaltbar nachweisen liesse.

Betreffs der Ableitung der Formel, in welcher die äussere Arbeit als zu gering im vorliegenden Falle nicht berücksichtigt ist,

$$\eta = \frac{cpT_1 - cpT_0}{cp(T_1 - T_0)} = 1$$

muss bemerkt werden, dass es sich in dem vorliegenden Falle nicht um die Umwandlung von Wärme in äussere Arbeit, sondern in Elektrizität, d. h. wiederum in eine gleichwertige Schwingungsenergie oder innere Arbeit handelt. Die Formeln für die Wirkungsgrade dieser beiden Verwandlungsvorgange der Wärme habe ich bereits in »Licht-, Elektrizitäts- und X-Strahlen« in dem Kapital über die Vibrationstheorie der Gase nach Begründung des Dulong Petitschen Gesetzes der Atommwärme mit Hilfe der Grundgleichung der Sellmeier'schen-Absorptionstheorie aus der das Atomwärmengesetz darstellenden Gleichung

$M\,cp - M\,cv = \text{Const.} = 1{,}98$ Wärmeeinheiten abgeleitet. Mit Bezug auf die vorstehende Gleichung machte ich folgende Bemerkungen über das Verhältnis der molekularen, d. h. der in äussere Arbeit umgewandelten Schwingungsenergie, zur gesamten Energie, da die Resultate der Vibrationstheorie etwas von denjenigen der kinetischen Theorie der Gase abweichen. Bezeichnet man in der vorstehenden Gleichung die gesamte Energie Mcp mit L, die innere Schwingungsenergie Mcv mit H und die geleistete äussere Arbeit L — H mit K, so erhält man nach der obigen Gleichung von Dulong-Petit

$$\frac{L - H}{H} = \frac{K}{H} = \frac{M\,cp - M\,cv}{M\,cv} = \frac{cp}{cv} - 1 = k - 1$$

$$\frac{K + H}{H} = \frac{L}{H} = k, \quad \frac{H}{L} = \frac{1}{k},$$

$$\frac{H - k}{K} = \frac{2 - k}{k - 1},$$

$$\frac{L - H}{L} = \frac{K}{L} = 1 - \frac{H}{L} = \frac{M\,cp - M\,cv}{M\,cp} = 1 - \frac{cv}{cp} = 1 - \frac{1}{k}.$$

Clausius hat aus der kinetischen Gastheorie für das Verhältnis $\frac{K}{H}$ die Beziehung

$$\frac{K}{H} = {}^3/_2\,\frac{cp - cv}{cv} = {}^3/_2\,(k - 1)$$

abgeleitet.

Kundt und Warburg haben nun diese theoretische Formel durch Experimente zu prüfen gesucht, dabei aber die Annahme gemacht, dass bei einatomigen Gasen und Dämpfen, wie Quecksilber, Kadmium und vielleicht auch Zink, keine Bewegungen im Inneren der Molekel denkbar sind und daher $K = H$ ist. Diese Annahme widerspricht jedoch erstlich den Resultaten, welche Dr. Meusel und ich in den Untersuchungen über den Monismus der chemischen Elemente, bezw. über die Einheit der Materie gefunden haben; denn danach sind sämtliche Elemente als mehr oder weniger komplizierte Verbindungen zweier Grundbestandteile des Wasserstoffs anzusehen. Zweitens wird nach der mechanischen Wärmetheorie auch bei den einatomigen Gasen durch Vermittelung der Molekularbewegung äussere Arbeit geleistet und demgemäss muss die der Molekularenergie bei konstantem Volumen entsprechende Grösse H um die äussere Arbeit K kleiner als die Gesamtenergie sein. Nach der Vibrationstheorie gestaltet sich der Sachverhalt so, dass bei konstantem Volumen die Grösse $K = 0$ und daher $L = H$ wird, d. h. Gesamtenergie und

innere Energie fallen zusammen. Eigentümlich ist ja allerdings, dass die Beobachtungen von Kundt und Warburg unter der gemachten Hypothese den theoretischen Wert der Clausius'schen Formel für cp = 1,67 bei Quecksilber, bei dem nach meinem Dafürhalten K einen kleineren Wert haben muss, ergeben haben. Da jedoch dies Resultat dem Ergebnis der Vibrationstheorie, nach welcher die Quotienten der spezifischen Wärmen zwischen den Grenzen 2 und 1 liegen müssen, durchaus nicht widerspricht, so halte ich die von mir für K und H aufgestellten Beziehungen für praktischer und richtiger, da dieselben zu keinen Widersprüchen mit der mechanischen Wärmetheorie führen.

Die Formel

$$\frac{L-H}{L} = 1 - \frac{H}{L} = 1 - \frac{1}{k} = \frac{k-1}{k} = \eta$$

giebt den Wirkungsgrad der in äussere Arbeit verwandelten Wämemenge an, ist also für unsere Wärmekraftmaschinen giltig, wie ich weiter unten näher auseinandersetzen werde; die Formel

$$\frac{H}{K+H} = \frac{H}{L} = \frac{1}{k}$$

giebt den Wirkungsgrad der in innere Arbeit, d. h. Schwingungsenergie, verwandelten Wärmemenge an, ist also für die Umwandlung der chemischen Wärme in Elektrizität und umgekehrt giltig.

In der nachstehenden Tabelle sind für die wichtigsten Gase, Dämpfe, Flüssigkeiten und Metalle die Wirkungsgrade

$$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k} \text{ und } \eta_{II} = \frac{1}{k}$$

zusammengestellt worden.

Stoffe	Molekular-Formel	$k = \frac{cp}{co}$	$\eta_{II} = \frac{1}{k}$	$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k}$	
Sauerstoff	O_2	1,398	0,715	0,285	s. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase.
		1,401	0,714	0,286	
		1,410	0,709	0,291	
Stickstoff	N_2	1,401	0,714	0,286	
		1,410	0,709	0,291	
Wasserstoff	H_2	1,390	0,720	0,280	
		1,401	0,714	0.286	
		1,410	0,709	0,291	
Kohlenoxyd	CO	1,407	0,711	0,289	
		1,409	0,710	0,290	
		1,410	0,709	0,291	
Stickoxyd	NO	1,390	0,720	0,280	
Chlorwasserstoff	HCl	1,392	0,72	0,280	
Kohlensäure	CO_2	1,322	0,756	0,244	
		1,274	0,785	0,215	
		1,291	0,76	0,240	
Stickoxydul	N_2O	1,327	0,754	0,246	
		1,267	0,79	0,210	
		1,285	0,786	0,214	
Wasserdampf	H_2O	1,277	0,783	0,217	
		1,287	0,786	0,214	
Schweflige Säure	SO_2	1,248	0,801	0,199	
		1,262	0.80	0,200	
Schwefelwasserstoff	H_2S	1,258	0,80	0,200	
Ammoniak	NH_3	1,300	0,77	0,230	
		1,328	0,754	0,246	
Grubengas	CH_4	1,315	0,760	0,240	
Aethylen	C_2H_4	1,325	0,755	0,245	
		1,257	0,80	0,200	
Quecksilber	Hg	1,667 ??	0,60	0,400	

Stoffe	Molekular-Formel	$k = \frac{cp}{cv}$	$\eta_t = \frac{1}{k}$	$\eta = \frac{k-1}{k} = 1 - \frac{1}{k}$	
Quecksilber	Hg	1,1395	0,878	0,122	s. Wullner, Bd. II, S. 596 u. 597.
Wasser 0°	H_2O	1,0005	0,9995	0,0005	
25°		1,0104	0,99	0,01	
50°		1,0360	0,965	0,035	
Kupfer	Cu	1,0167	0,983	0,017	
		1,0222	0,978	0,022	
Messing	(Zn Cu)	1,0171	0,983	0,017	
		1,0261	0,975	0,025	
Stahl	Fe	1,0154	0,985	0,015	
		1,0095	0,990	0,010	
Silber	Ag	1,0203	0,980	0,020	
Platin	Pt	1,0071	0,993	0,007	
Gold	Au	1,0099	0,990	0,01	

Die Werte von $\frac{1}{k}$ sind bei den Metallen nahezu gleich 1; daraus folgt, dass bei den galvanischen Batterien, bezw. bei geeignet konstruierten Maschinen zur direkten Erzeugung der Elektrizität aus der Kohlenwärme ein Wirkungsgrad von nahezu 100 Prozent erreichbar ist. Dies Problem hat demgemäss vom theoretischen Standpunkte aus volle Aussicht auf einstige praktische Verwirklichung und ist, wie Herr Professor Slaby mit Recht mehrfach in seinen Vorträgen betont hat, das wichtigste Problem, das der modernen Technik noch zu lösen vorbehalten ist. An diesem Problem haben die ersten Elektrotechniker, wie Tesla, Berliner u. s. w., bereits vergeblich gearbeitet und arbeiten noch heute die Erfinder, allerdings leider meistens ohne die erforderlichen wärmetheoretischen Kenntnisse, trotz der geringen bisher erzielten Erfolge mit einer Ausdauer, welche ein sicherer Gradmesser der technischen und wirtschaftlichen Bedeutung dieser scheinbar so einfachen Aufgabe ist. Die dabei befolgten Methoden scheiden sich in drei wesentlich von einander verschiedene Gruppen. Die Erfinder der ersten Gruppe suchen ein galvanisches Element herzustellen, in welchem durch Oxydation der Kohle genau so wie im Daniel-Element durch Oxydation des Zinkes ein galvanischer Strom erzeugt wird. Da nach dieser Methode stets mit Säuren oder anderen verhaltnismässig teuren Oxydationsmitteln gearbeitet werden muss, so dürften auf diese Weise praktisch brauchbare und konkurrenzfähige Elektrizitätserzeuger nach meinem Dafürhalten schwerlich hergestellt werden können. Die zweite Gruppe der Erfinder sucht mittelst Thermosäulen und die dritte durch Erzeugung von Induktionsströmen mittelst Schwächung des Magnetismus von Eisenstäben durch Erwärmen zum ersehnten Ziele zu gelangen. **Nach den beiden letzten Methoden lässt sich das Problem lösen, sofern man in wirklich praktischer Weise das dynamoelektrische Prinzip darauf zu übertragen versteht, wenigstens bin ich der festen Ueberzeugung, dass mir dies auf Grund meiner langjährigen theoretisch-physikalischen Studien gelungen ist.**

Die bisherigen Thermosäulen gleichen allerdings als Stromerzeuger den galvanischen Batterien im Prinzipe vollkommen, denn ebenso wie bei diesen die durch chemische Prozesse erzeugte Wärme die Stromursache ist, so ist auch bei den Thermosäulen die durch den Verbrennungsprozess gewonnene Wärme die eigentliche Stromquelle. In der That kann man den Thermosäulen von heute kaum ein anderes Anwendungsgebiet zusprechen als dasjenige, in dem bereits die galvanischen Batterien sich haben verwenden lassen. Mit diesen haben sie ja nicht nur die Konstanz, sondern auch den verhältnismässig hohen Erzeugungspreis des elektrischen Stromes gemeinsam. Sollten sich nun die Thermoströme nicht wie bei der Erzeugung der Induktionsströme durch Zuhilfenahme bezw. Abzweigung mechanischer Kraft verstärken lassen? Nach der von mir aufgestellten Ansicht über die Wesensidentität der Wärme und Elektrizität muss dies möglich sein, insbesondere, wenn man, wie bei den Induktionsströmen, das Dynamoprinzip anwendet.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Die in Fig. 102 dargestellten Kurven sind mittelst der in voriger Tabelle enthaltenen Werte gezeichnet. Die Hauptwerte dieser Kurve zeigen ein Bestreben einer geraden Linie von $\frac{M}{1}$ bis $\frac{M}{1000}$ oder vielleicht bis $\frac{M}{10000}$ zu folgen; d. h. von 6,5 bis hinunter zu 0,00065 %, worauf sie scharf abbricht und wieder flach läuft, wie es bei der Zinkkurve der Fall ist.

Versuche mit gewöhnlichen Zinkplatten. Diese Versuche wurden zu verschiedenen Zeiten sowohl mit der Null- als mit der Deflektionsmethode mit gewöhnlichen Zinkplatten ausgeführt, wie solche auch zur Herstellung von Zinkschnitzeln, zur Fällung des Goldes verwendet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III wiedergegeben, in welcher zum Vergleich auch diejenigen von Prof. von Oettingen eingeführt sind.

Tabelle IV.
Elektromotorische Kraft von Kupfer (polierte Platte) in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e	f	g
Notizbuch B. 1. Seite	68	178	188	189	190	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 96.	30. 8. 99.	6. 9. 99.	6. 9. 99.	7. 9. 99.	Januar 99.	Januar 99.
Methode	Deflekt.	Null	Deflekt.	Null	Deflekt.	Null	Null
Widerstand in Ohm	100000	—	100000	—	200000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	18° C.	18° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (NE = — 0,560) Konzentration:	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
KCy $\frac{M}{1}$	+ 0,930	+ 0,910	+ 0,905	+ 0,811(?)	+ 0,860	+ 0,924	+ 0,890
$\frac{M}{10}$	+ 0,620	+ 0,731	+ 0,310	+ 0,663	+ 0,660	+ 0,680	+ 0,648
$\frac{M}{100}$	+ 0,370	+ 0,146	+ 0,310	+ 0,356	+ 0,149	— 0,212	+ 0,380
$\frac{M}{1000}$	+ 0,158	— 0,104	— 0,068	— 0,048	— 0,151	— 0,550	— 0,230
$\frac{M}{10000}$	—	— 0,332	— 0,241	— 0,230	— 0,324	—	—
$\frac{M}{100000}$	—	— 0,360	— 0,299	— 0,272	— 0,387	—	—
$\frac{M}{1000000}$	—	— 0,426	— 0,314	— 0,282	— 0,442	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,560 (?)	— 0,444	— 0,328	— 0,313	— 0,450	. .	—

Die Resultate sind zusammen zum Vergleich mit einander in Fig. 101 graphisch dargestellt. Von $\frac{M}{1}$ bis $\frac{M}{100}$ oder von 6,5 bis 0,065 % scheint die Kurve beinahe der theoretischen geraden Linie zu folgen. Die Kurven a, f und g scheinen derselben von $\frac{M}{1000}$ oder 0,0065 % zu folgen; für verdunntere Lösungen nähert sich die Kurve

über jenen Punkt hinaus einer horizontalen geraden Linie. Nach der Nernst'schen Theorie würde dies bedeuten, dass die Anzahl der Zinkionen in solchen Lösungen

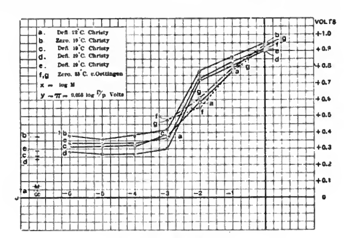


Fig. 101. EMK von Zink in KCy-Lösungen.

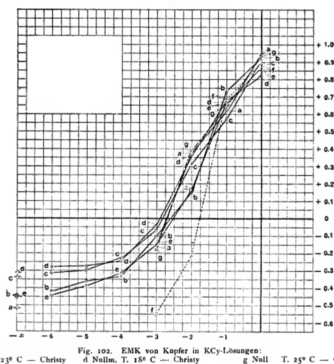


Fig. 102. EMK von Kupfer in KCy-Lösungen:

a Defl. T. 23° C — Christy
b Nullm. T. 18° C — „
c Defl. T. 18° C — „
d Nullm. T. 18° C — Christy
e Defl. T. 19° C — „
f Null T. 25° C — v. Oettingen
g Null T. 25° C — v. Oettingen
$x = \log M$
$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

ziemlich konstant bleibt. Trotz aller Unregelmässigkeiten in den Kurven ist anscheinend der Punkt — 3 oder $\frac{M}{1000}$ oder 0,0065 % KCy ein kritischer oder Inflektionspunkt der Kurve.

Die Resultate, welche bei grossen Verdünnungen des Cyanids und bei destilliertem Wasser erhalten wurden, waren sehr ungenau, wahrscheinlich infolge der Bildung von unlöslichen Ueberzügen von Zinkoxyd und Wasserstoff, welche das genaue Ablesen der Nadel verhinderte.

In meinen mit der Deflektionsmethode erhaltenen Resultaten habe ich stets die höchste zuverlässige Ablesung als das wahrscheinlichste Ergebnis angenommen. Es war oft ganz schwierig, die geeignete Ablesung mit Sicherheit auszuführen, da sich ein geringer unlöslicher Ueberzug von Kupfercyanid fast augenblicklich bildete, und dadurch das Potential erniedrigte, ehe eine Ablesung vorgenommen werden konnte. Bei der Behandlung desselben mit frischer Lösung würde das Potential allmählich bis zu einem Maximum steigen, worauf es, nachdem es in Ruhe geblieben ist, noch allmählicher fallt.

Tabelle V.

EMK des Goldes in KCy-Lösungen.

Curve	a	b	c	d	e_1	e_2
Notizbuch B. 1. Seite	71	86	88	172	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 99	12. 12. 96	14. 12. 96	26. 8. 99	Febr. 99	Febr. 99
Methode	Deflekt.	Deflekt.	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	50,000	50,000	—	—	—
Temperatur	23° C.	22° C.	22° C.	20° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = — 0,560	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:						
6.4 M	—	—	+ 0,468	—	—	—
3.2 M	—	—	+ 0,420	—	—	—
1.0 M	—	—	+ 0,357	—	—	—
$\frac{M}{1}$	+ 0,366	+ 0,534	+ 0,336	+ 0,418	+ 0,340	+ 0,306
$\frac{M}{2}$	—	—	+ 0,288	—	—	—
$\frac{M}{4}$	—	—	+ 0,239	—	—	—
$\frac{M}{10}$	+ 0.233	+ 0,176	+ 0,176	+ 0,264	+ 0,180	+ 0,218
$\frac{M}{20}$	—	—	+ 0,135	—	—	—
$\frac{M}{40}$	—	—	+ 0,093	—	—	—
$\frac{M}{50}$	—	—	+ 0,073	—	—	—
$\frac{M}{100}$	+ 0,087	+ 0,045	+ 0,037	+ 0,065	— 0,092	+ 0,056
$\frac{M}{200}$	—	— 0,099	— 0,073	—	—	—
$\frac{M}{500}$	—	— 0,244	—	—	—	—

(Fortsetzung dieser Tabelle S. 184.)

Kurve	a	b	c	d	e_1	e_2
$\frac{M}{1,000}$	— 0,380	— 0,326	—	— 0,348	— 0,414	— 0,474
$\frac{M}{2,000}$	—	— 0,436	—	—	—	—
$\frac{M}{4,000}$	—	— 0,533	—	—	—	—
$\frac{M}{5,000}$	—	— 0,554	—	—	—	—
$\frac{M}{10,000}$	—	— 0,560	—	— 0,439	—	—
$\frac{M}{20,000}$	—	— 0,581	—	—	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	—	— 0,567	—	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	—	— 0,622	—	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,560(?)	— 0,698	—	4. 8. 99 Deflektion — 0,724 — 0,620 — 0,709	—	—

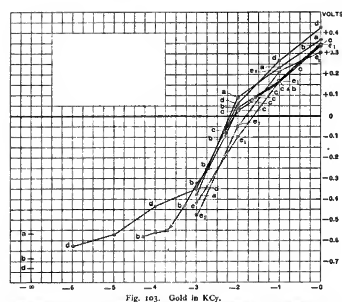


Fig. 103. Gold in KCy.

Die Abszissen sind die Werte von log M = log 10^n; die Ordinaten die Spannungen in Volt.

a) Defl.-Meth. T = 23° C. Christy. b) Defl.-Meth. T = 22° C. Christy. c) Defl.-Meth. T = 22° C. Christy. d) Null-Meth. T = 20° C. Christy. e) Null-Meth. T = 25° C. v. Oettingen.

Wenn die Goldkurven wie in der Figur 103 gezeichnet werden, so scheint das Gold dem logarithmischen Gesetz ebenso weit wie $\frac{M}{100}$ oder 0,065 prozentige KCy zu folgen. Ein bedeutendes Fallen des Potentials tritt ein nach meinen Versuchen zwischen $\frac{M}{100}$ und $\frac{M}{1000}$ oder bei 0,0065 % KCy, welche eine Zunahme des osmotischen Druckes aufweist, der wahrscheinlich einer zunehmenden Dissociation des Kalium - Goldcyanids zu verdanken ist. Dieser Punkt scheint wiederum ein kritischer Punkt in der Kurve zu sein, welche darüber hinaus flacher verläuft und dadurch eine Annäherung an einen konstanten Druck der Goldionen anzeigt.

Elektromotorische Kraft des Goldes in KCl und KHO.

Um die Wirkung des Kaliumcyanids in Bezug auf die Reduktion des osmotischen Drucks der Goldionen in der Lösung (gemäss der Nernst'schen Theorie) zu zeigen, füge ich die folgenden Versuche über die EMK des Goldes in Lösungen von KCl und KHO bei. Diese Resultate sind in Tabelle VI enthalten und in Fig. 104 graphisch dargestellt. In jedem dieser Fälle ist augenscheinlich eine sehr viel kleinere elektromotorische Kraft vorhanden. Besonders niedrig ist diese bei Chlorkalium. Nach der Nernst'schen Theorie ist der Lösungsdruck in jeder dieser Lösungen der gleiche; d. h. der Druck, unter welchem das Gold sich zu lösen strebt, ist genau derselbe (bei einer gegebenen Temperatur), gleichgültig, ob das Gold in Kaliumcyanid, Kaliumchlorid oder Kaliumhydroxyd eintaucht.

Tabelle VI.
EMK des Goldes in KCl u. KHO.

Curve	a	b
Notizbuch B 1, Seite	160	159
Datum	10. 8. 99	10. 8. 99
Widerstand in Ohm	30,000	30,000
Temperatur	19° C.	18,5° C.
Beobachter	Christy	Christy
EMK. (N. E. = — 0.560)	Volt	Volt
Auflösung	KCl	KHO
Konzentration:		
$\frac{M}{1}$	— 0,487	— 0,381
$\frac{M}{10}$	— 0,510	— 0,422
$\frac{M}{100}$	— 0,523	— 0,468
$\frac{M}{1.000}$	— 0,533	— 0,486
$\frac{M}{10.000}$	—	— 0,505
$\frac{M}{100.000}$	—	— 0,526
$\frac{M}{1.000.000}$	—	— 0,551

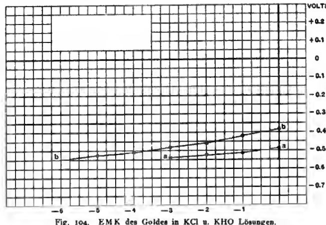


Fig. 104. EMK des Goldes in KCl u. KHO Lösungen.
a = KCl. Defl. T = 19° C. Christy. b = KHO. Defl. T = 18,5° C. Christy.
$x = \log M. \quad y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Die Anzahl der in jeder Lösung befindlichen Goldionen und daher der daraus hervorgehende osmotische Druck ist aber sehr verschieden. Nach dieser Theorie ist derselbe am geringsten in Kaliumcyanid, bedeutend grösser in Kaliumhydrat und am grössten in Kaliumchlorid. Folglich ändert sich die EMK umgekehrt wie p in dem Verhältnis log $\frac{P}{p}$.

Die Kurven verlaufen in beiden Fällen flacher und zeigen eine Annäherung an den konstanten osmotischen Druck für starke Lösungen.

Als einen Widerspruch gegen die vorhergehenden Resultate führe ich die Beobachtungen eines unparteiischen Forschers, Brandenberg[1]), an. Er führte eine Reihe von Versuchen mit Quecksilber in verschiedenen depolarisierenden Lösungen aus. Anstatt indessen Ostwald's Normalelektrode zu benutzen, verwandte er als Elektrode ein mit Quecksilbersulphat (anstatt des Chlorides bei Ostwald), bedecktes Quecksilber. Diese Elektrode wurde alsdann mittels eines ein in Lösung befindliches neutrales Salz enthaltenden Siphons mit einem Gefäss verbunden, das Quecksilber enthielt, welches mit den zu untersuchenden Lösungen bedeckt war.

Diese Lösungen, die er untersuchte, um die die Ionen vernichtende Kraft zu finden, oder die Kraft, um complexe Ionen mit Quecksilber zu bilden, waren: Kaliumsulfit, Kaliumcyanid, Kaliumsulfocyanat, Natriumhyposulfit, Kaliumferrocyanid und Chlorid.

[1]) Zeitschrift f. physikalische Chemie. XI, p. 570 etc.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Gewinnung von Phosphor mittelst elektrischer Widerstandserhitzung. (Elektrotechn. Rdsch. 1901. 10, 100.)

Bisher wurde die Phosphorgewinnung aus Phosphaten in der Weise ausgeführt, dass man das mit geeigneten Reduktionsmitteln versetzte Ausgangsmaterial der Wirkung von Wärme in von aussen erhitzten Retorten aussetzte. Hierbei wird der Phosphor in Form von Dämpfen abgetrieben, welche in Vorlagen aufgefangen werden. Der zur vollständigen Entbindung des Phosphorgehaltes erforderliche Hitzegrad ist sehr hoch, und es wirkt seine Zufuhr von aussen durch die Wände der Retorten und Muffeln zerstörend auf letztere ein, indem sie auf eine höhere Temperatur als die Beschickung erhitzt werden müssen.

Zur Verbesserung des Verfahrens wurde vorgeschlagen, das phosphorhaltige Material zusammen mit Reduktionsmitteln in einem elektrischen Ofen gewöhnlicher Bauart zu erhitzen, d. h. in einem Ofen, in welchem der Strom zwischen zwei Kohlenelektroden übergeht, welche durch einen Zwischenraum von einander getrennt und mit der Beschickung bedeckt sind. Hierdurch wird der Angriff der Hitze in das Innere der Masse der Beschickung verlegt und somit die Ofenwandung nicht auf die erwähnte übermässige und zerstörende Temperatur erhitzt. Ausserdem kann bei dieser Methode die Ofenwandung unvergleichlich widerstandsfähiger gegen hohe Hitzegrade gemacht werden, als wie die notwendig relativ dünnen Wandungen von Muffeln oder Retorten. Dieses verbesserte Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass durch die stürmischen Aufwallungen und heftigen Erschütterungen, welche die eng lokalisierte Hitze des in Berührung mit geschmolzener Masse stehenden Lichtbogens hervorruft, Kohlenstaub in grösserer Menge mit den Phosphordämpfen in die Vorlage geht und den verdichteten Phosphor entsprechend verunreinigt. Es ist unausführbar, das Aufwallen in Wegfall zu bringen durch Anordnung der Elektroden oberhalb der Beschickung, weil alsdann die Kohlen einem so bedeutenden Abbrand unterliegen, dass der Prozess unausführbar wird. Ueberdies ist die Lokalisierung der Hitze des Lichtbogens eine solche, dass sie nicht in zweckdienlicher Weise zur Schmelzung durch Bestrahlung ausnutzbar ist.

Die vorliegende Neuerung der Electric Reduction Co. limited in London will die Vorteile festhalten, welche sich aus der Anwendung eines innerlich geheizten oder elektrischen Ofens ergeben, gleichzeitig aber die oben berührten, mit dem Lichtbogen verknüpften Nachteile vermeiden. Zu diesem Zwecke wird die phosphorhaltige Beschickung vermittels

eines im Ofenraum allseitig frei angeordneten Umsetzungswiderstandes mit Joule'scher Wärme bestrahlt. Hierdurch wird einerseits heftiges Aufwallen, andererseits Verunreinigung mit Kohlenstaub verhütet. Die Phosphordämpfe gelangen in so hoher Reinheit in die Vorlage, dass im allgemeinen eine Raffination des Phosphors nicht erforderlich ist. Auch wird wesentlich der ganze Phosphorgehalt der Beschickung gewonnen.

Der Ofen besteht aus einer Kammer, in deren genügend feuerfeste Wände solide Kohlenblöcke eingesetzt sind zum Anschluss der Leiter. Die Blöcke sind durch eine Kohlenstange in leitender Verbindung. Die Beschickung wird durch eine Oeffnung auf die Kammersohle gebracht, die Rückstände werden durch eine tiefer gelegene Oeffnung abgezogen, und die Phosphordämpfe gehen durch ein Rohr nach einer Vorlage. Nachdem die Kammer beschickt ist, leitet man durch die Kohlenstange Strom von solcher Stärke, dass die durch den Widerstand entwickelte Wärme, welche teils durch direkte Strahlung, teils durch Zurückstrahlung von der Ofenwandung und Decke zur Einwirkung auf die Beschickung gelangt, genügend hoch ist, um die Verflüchtigung des Phosphorgehaltes zu bewirken. Es wurde gefunden, dass es sich empfiehlt, eine Graphitstange anstatt einer Kohlenstange in die Blöcke einzusetzen; denn wenn auch die Kohlenstange durch die intensive Hitze in Graphit umgewandelt wird, so ist doch diese Umwandlung von einer so starken Zusammenziehung begleitet, dass die Stange leicht zerbricht. Dieses Verfahren eignet sich auch sehr gut zur Destillation unreinen Phosphors behufs dessen Reinigung. —*n.*

Neues galvanisches Element. (Elektrotechn. Anz. 1901. 16, 308.)

Die Columbus Elektrizitäts-Gesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. giebt die Zusammenstellung eines Elementes bekannt, bei welchem Quecksilberchlorür als Depolarisator benutzt wird und welches sich gegenüber bekannten, Quecksilbersalze als Depolarisationsmittel aufweisenden Elementen durch grosse Beständigkeit und geringen inneren Widerstand auszeichnet. Ferner lässt sich das vorliegende Element als Trockenelement ausbilden. Die Vorzüge dieses Elementes sollen darauf beruhen, dass dem Quecksilberchlorür fein zerteilte Kohle und zum Binden der im Depolarisator auftretenden Säure ein neutralisierender Stoff, z. B. Kreide, zugesetzt wird. Der Zusatz von Kohle oder Graphit zu den Quecksilbersalzen behufs Verminderung des inneren Widerstandes ist an sich nicht neu. Bei dem Beaufils'schen Element ist z. B. schwefelsaures Quecksilberoxydul mit Graphit vermengt und mit Paraffin zusammengeschmolzen als negative Elektrode benutzt. Ein so gebildetes Element ist wegen der Löslichkeit des schwefelsauren Quecksilberoxyduls einerseits und wegen des hohen Widerstandes der mit Paraffin zusammengeschmolzenen Elektrode andererseits zur Abgabe nennenswerter konstanter Ströme nicht geeignet. Ferner ist ein Element bekannt geworden, bei dem ebenfalls ein Quecksilbersalz in Verbindung mit Kohle benutzt werden soll. Hier wird Quecksilberchlorid oder auch Quecksilberchlorür mit oder ohne zerkleinertem Braunstein oder zerkleinerter Kohle verwendet. Allein bei diesem Element tritt beim Betriebe durch die Reduktion des Quecksilberchlorürs freier Chlorwasserstoff auf, welcher die Haltbarkeit des Elementes stark beeinträchtigt. Bei dem vorliegenden Element wird diesen Missständen dadurch abgeholfen, dass Quecksilberchlorür ohne Zusatz von Braunstein mit reinem Graphitpulver innig vermengt und dieser Mischung zur Bindung des im Depolarisator auftretenden Chlorwasserstoffs Kreidepulver oder ähnlicher neutralisierender Stoff zugesetzt wird. Bei der Herstellung des Elementes verfährt man in der Weise, dass man eine Elektrode aus Kohle, Platin u. s. w. in ein mit dem Gemenge gefülltes Säckchen stellt. Als Erregerflüssigkeit benutzt man zweckmässig Chlorzinklösung und als Lösungselektrode Zink. Durch den Zusatz von Kreide wird eine nachteilige Einwirkung auf das Quecksilberchlorür nicht ausgeübt. Letzteres wird vollständig bis zur Erschöpfung des Elementes zu reinem Metall reduziert, sodass sich der innere Widerstand des Elementes eher erniedrigt, als erhöht. Dadurch, dass das reduzierte Quecksilber in sehr fein zerteiltem Zustande im Graphit eingeschlossen bleibt, kann das Element, ähnlich wie ein elektrischer Sammler, durch einen Ladestrom regeneriert werden. Ferner lässt sich das Element als dauerhaftes Trockenelement ausbilden. Die Spannung des Elementes beträgt 1,07 bis 1,1 Volt, und der innere Widerstand ist ungefähr demjenigen des Leclanché-Elementes gleich. Man kann bei konstanter Spannung dem Element selbst stärkere Ströme entnehmen, wie solche für Licht- und Kleinmotorenbetrieb erforderlich sind.

Klemmen für Elektroden in elektrischen Oefen. (Electrical World and Engineer 1901. Vol. 37, No. 26, S. 1115.)

Die Mitteilung betrifft Anordnungen für Kohlenelektroden, welche Alfred H. Cowles neuerdings patentiert worden sind. Bei offenen Oefen wird der Kohlenstab in einer Metallbüchse befestigt, die von einem wasserdichten Kasten überdeckt ist. Mittels eines Innenrohrs wird ein Wasserstrahl gegen den Teil der Kastenwand geworfen, welcher der Kohle am nächsten ist; durch ein Aussenrohr wird hierfür der Kasten im Betriebe beständig mit Wasser versorgt. Im geschlossenen Ofen ist die Kohlenelektrode durch eine Reihe von metallenen Zwischenpflöcken und Bolzen mit der metallischen Zuleitungsschiene verbunden, und das Ganze ist eingeschlossen in ein Blechrohr, welches über den Deckel des Ofens herausragt, aber davon isoliert ist; am

oberen Ende des Rohrs geht die Schiene durch eine Stopfbüchse. Die Elektrode wird eingestellt, indem man den Kohlenstab in seiner Metallscheide verschiebt. Um den Zutritt der heissen, schädlichen Ofengase zur Verbindungsstelle zwischen Elektrode und Leitungsschiene zu hindern, wird in das Blechrohr oberhalb des Kohlenstabes ein neutrales Gas, zweckmässig ein Kohlenwasserstoff, unter genügend starkem Druck hineingepresst. —z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren und Vorrichtung zur Konservierung animalischer und vegetabilischer Substanzen im Vakuum mittelst Elektrizität. — Carl Paulitschky und Frau Rosa Paulitschky in Wien. — D. R. P. 117 667.

Das zu konservierende Fleisch, Gemüse oder dergl. wird im luftverdünnten Raum der Einwirkung schwacher, konstanter, gleichgerichteter elektrischer Ströme unterworfen. Die zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Vorrichtung besteht aus einem luftdicht verschliessbaren Behälter, in welchem gegen den übrigen Behälterraum durch Zwischenwände abgeschlossene Hohlräume angeordnet sind. Diese dienen zur Aufnahme von auswechselbaren elektrischen Batterien, galvanischen Elementen oder von mit Elektrolyten beliebiger bekannter Art durchtränkten Gipsgussmassen und der in diese Massen eingebetteten Elektroden. Die Pole sind durch die Zwischenwände hindurchgeführt und mit den in dem Behälter als Unterlage für die zu konservierenden Substanzen angeordneten Metallnetzen oder perforierten Blechen verbunden, so dass diese und hiermit die auf ihnen lagernden Substanzen von schwachen, konstanten, gleichgerichteten elektrischen Strömen durchflossen werden.

Verfahren zur Herstellung von negativen Polelektroden für elektrische Sammler. — Adolph Müller in Hagen i. W. — D. R. P. 118 088.

Der Elektrodenrahmen und der wirksame Elektrodenkörper werden gesondert hergestellt und zwar so, dass letzterer im ganzen oder an einzelnen Stellen etwas grösser als die Rahmenöffnung ist. Sodann wird der Elektrodenkörper mittelst einer geeigneten Presse in den Rahmen hineingepresst, wobei ein guter metallischer Kontakt zwischen jenem und dem Rahmen erhalten wird.

Vorrichtung zur Ueberwachung der Entladung von Sammlerbatterien. — Pope Manufacturing Company in Hartford, Conn., V. St. A. — D. R. P. 116945.

Die Erfindung bezweckt, bei Sinken der Spannung unter eine bestimmte Grenze durch Signalabgabe oder selbstthätige Batterieausschaltung eine Sicherheitsvorrichtung auszulösen, um einer ferneren Erschöpfung der Batterie vorzubeugen. Bedingung hierbei ist, dass vorübergehender Spannungsabfall, wie er bei plötzlichen Ueberlastungen einzutreten pflegt, eine Auslösung der Vorrichtung nicht zur Folge hat.

Dies kann z. B. bei einem selbstthätigen Ausschalter, der unter der Differentialwirkung einer Spannungs- und Stromspule *d* bezw. *f* (Fig. 105) steht, dadurch erreicht werden, dass bei ausnahmsweiser Zunahme der Stromstärke eine elektromagnetische Ver-

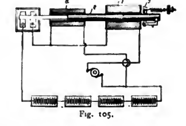


Fig. 105.

riegelung *g* der Schaltstange *e* vorgenommen wird, so dass dieser trotz gleichzeitigen Spannungsnachlasses in der Stromschlusslage gesperrt gehalten wird.

Eine Vorrichtung zu gleichem Zweck besteht aus einem vereinigten Strom- und Spannungszeiger *t* und *w* (Fig. 106). Die Anordnung ist so getroffen, dass die Skala des Spannungszeigers *w* durch den Schlitz *v* des Stromzeigers *t* nur dann sichtbar ist, wenn der Stromzeiger in der Normalstellung ist.

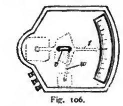


Fig. 106.

Ferner kann auch die Einrichtung so getroffen werden, dass ein Spannungszeiger durch einen von dem Hauptstrom beeinflussten Ausschalter zeitweilig unwirksam gemacht wird, um so die Beobachtung der Gefahrsgrenze überflüssig zu machen.

Endlich kann auch ein Läutestromkreis durch Vermittlung zweier von der Spannung und Stromstärke beeinflusster Elektromagneten in der Weise kontrolliert

werden, dass, wenn die Spannung bis zur bestimmten Grenze abnimmt, der Signalstromkreis geschlossen, jedoch bei gleichzeitiger Erhöhung der Stromstärke unterbrochen gehalten wird.

Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 117007.

Das Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern zu den entsprechenden Aminen besteht darin, dass man die Nitrokörper in saurer Lösung unter gleichzeitiger Einleitung des elektrischen Stromes mittels einer indifferenten Elektrode und unter Zusatz eines Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei-, Quecksilbersalzes oder der betreffenden Metallkomponenten in fein verteilter Form reduziert, so dass dabei entweder das verwendete Metall oder die entsprechende Wertigkeitsstufe des Metallions regeneriert wird je nach der grösseren oder geringeren elektrolytischen Lösungstension des Metalles.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von zähem, walzfähigem Nickel oder verwandten Metallen, sowie den Legierungen dieser Metalle. — Moritz Kugel in Berlin. — D. R. P. 117054.

Nach diesem Verfahren wird Elektrolytnickel in beliebig dicken Schichten so hergestellt, dass es bezüglich seiner mechanischen Eigenschaften durchaus dem Walznickel gleichwertig ist, dass demnach das sonst notwendige Umschmelzen, Walzen etc. in Fortfall kommen kann. Eine Nickelsalzlösung wird mit einer starken Mineralsäure versetzt, welche durch den Strom nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung verändert wird. Ein solcher Säurezusatz ist bereits bekannt. Er macht aber im allgemeinen das Nickelbad unbrauchbar, da er ein sofortiges Abblättern des abgeschiedenen Metalles bewirkt. Wenn man aber vor her den Elektrolyten erhitzt und ihn auf einer Temperatur von über 30° hält, so gelingt es, das Ablösen des Nickelniederschlages zu verhindern und ein zähes, biegsames und dehnbares Nickel von homogener Struktur in jeder beliebigen Dicke abzuscheiden.

Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 117129.

In den Anodenraum werden neben der zu oxydierenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure Mangansalze eingeführt. Letztere binden intermediär den durch die Elektrolyse erzeugten Sauerstoff, um ihn in Form von chemisch reaktionsfähigem wieder abzugeben, wirken also als Sauerstoffüberträger.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen. — Walter Löb in Bonn. D. R. P. 116467.

Das Verfahren zur elektrolytischen Darstellung der Benzidine besteht darin, dass man Nitrokörper in wässeriger Alkali- oder Alkalisalzlösung elektrolytisch in Azoxykörper verwandelt und letztere in saurer Lösung elektrolytisch weiter reduziert, wobei die aus der Azoxyphase direkt entstehende Hydrazophase sofort in die entsprechenden Benzidine umgelagert wird.

Es werden z. B. 10 Teile Nitrobenzol in 40 bis 60 Teilen einer 2- bis 4 proc. wässerigen Natronlauge oder in einer entsprechend konzentrierten Alkalisalzlösung suspendiert und unter der Thätigkeit eines Rührers, welcher die Kathode selbst bilden kann, unter Benutzung von Platin-, Nickel- oder Quecksilberkathoden mit Stromdichten bis ca. 10 Amp. pro 100 cm² bei einer Temperatur von 80 bis 100° bis zur Azoxystufe reduziert. Sodann lässt man 20 Teile Schwefelsäure in 50 Teilen Wasser zufliessen und reduziert bei gewöhnlicher Temperatur, bis alles Azoxybenzol in Benzidinsulfat verwandelt ist.

Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker in Niagara Falls, Niagara Cty., New-York, V. St. A. — D. R. P. 117358*).

Das Aetzalkali soll durch Behandlung von durch feuerflüssige Elektrolyse hergestellten Legierungen aus Alkalimetallen und Schwermetallen (Blei) mit Dampf dargestellt werden. Der Dampf wird in ein beiderseitig mit dem zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälter kommunizierendes Kanalsystem eingeleitet. Dabei wird die lebendige Kraft des Dampfes zur Erzeugung einer ununterbrochenen Zirkulation der geschmolzenen Legierung durch das Kanalsystem und zur Oxydation des in der Legierung

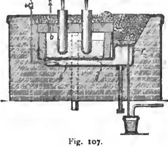


Fig. 107.

enthaltenen Alkalimetalles zu geschmolzenem, wasserfreiem Aetzalkali auf dem Wege durch das Kanalsystem nutzbar gemacht. Eine Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass der Teil des Kanalsystems, in welchem die Oxydation des Alkalimetalles durch eingeblasenen Dampf stattfindet, in unmittelbarer Nachbarschaft des zur Erzeugung der Alkalimetalllegierung dienenden elektrolytischen Behälters angeordnet ist, um die bei der Verbindung von Alkalimetall und Sauerstoff frei werdende Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar zu machen. Die zur Durchführung dieses Verfahrens erforderliche Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass der Kanal *a*, in welchem die Bildung des Aetzalkalis stattfindet, unmittelbar unter der aus gut wärmeleitendem Material bestehenden Sohle des elektrolytischen Behälters *b* angeordnet ist. An seinem, der Eintrittsstelle des Dampfes und der Mündung in den elektrolytischen Behälter entgegengesetzten Ende mündet er in einen Scheidebehälter *c*. Hier scheidet sich das Aetzalkali von der Legierung. Der Scheidebehälter *c* steht durch Kanäle *d* mit demjenigen Ende des elektrolytischen Behälters in Verbindung, welches dem Mündungsende des Kanales *a* entgegengesetzt ist.

*) Vergl. diese Zeitschr. Heft 7 S. 142.

ALLGEMEINES.

Der erschöpfte Niagarafall(?) Wie man in London mehrfach die Befürchtung ausgesprochen hat, die Themse müsste durch den grossen Wasserverbrauch ausgetrocknet werden, so gerät man in Amerika jetzt in ähnliche Bedenken bezüglich des Niagarafalls. Es ist nicht nur die Ausnutzung der Wasserkraft zur Erzeugung von Elektrizität, sondern auch der Plan zum Bau verschiedener Kanäle, die den Amerikanern eine solche Sorge um ihr grösstes Naturwunder eingiebt. Es hat sich sogar schon ein »Ausschuss zur Erhaltung des Niagarafalls« gebildet, der neulich einen Bericht erstattet hat und darin die Aufforderung erlässt, dass der Staat gegen eine weitere Entziehung von Wasser einschreiten müsse. Unterdes hat die Gesellschaft zur Ausnutzung der Wasserkraft des Niagarafalls ihre zweite grosse Kraftübertragung von dem Falle nach der Stadt Buffalo, dem Platz der Panamerikanischen Ausstellung, fertig gestellt. Sie besitzt insofern ein besonderes Interesse, als die Leitungskabel aus Aluminium hergestellt sind. Der Strom wird in drei Phasen durch drei Kabel geleitet, die aus je 37 Drähten bestehen; die ältere Linie hatte 6 Kupferkabel aus je 19 Drähten. Ein Hauptvorteil liegt in dem weit geringeren Gewicht des Aluminiumkabels. Nach Vollendung der neuen Linie wird die Spannung des übermittelten Stromes von 11,000 auf 22,000 Volt gesteigert werden.

Schädliche Wirkung des galvanischen Stroms auf Kriegsschiffe ohne Berührung. In Livorno ist der merkwürdige Fall vorgekommen, dass einige hölzerne Yachten, die mit einer kupfernen Haut versehen waren, infolge der galvanischen Ströme die von den Kupferhäuten ausgingen, einen schädlichen Einfluss auf eiserne Schiffe ausübten. Der Hafenkapitän in Livorno hatte einen Prozess gegen mehrere solcher Yachten, deren Liegeplatz sich in der Nähe von Kriegsschiffen und anderen eisernen Schiffen befindet, angestrengt, um die Yachten aus der Nachbarschaft der Kriegsschiffe zu bringen. Dass die eisernen Schiffe wirklichen Schaden erlitten haben, der auf die erwähnte Ursache zurückzuführen ist, ging aus dem Prozess hervor, und das Gericht hat daher die Anordnung des Kapitäns über Entfernung der Yachten aus dem Hafen von Livorno durch seinen Gerichtsbeschluss bestätigt. Die galvanische Berührung soll in diesem Falle durch die Taue bewirkt worden sein, die an verschiedenen Bojen im Hafenbassin befestigt waren. Zu dieser Erklärung bemerkt jedoch »The Journal of the Franklin Institute«, sie sei ganz überflüssig, da Seewasser ein genügend guter elektrolytischer Leiter wäre.

Um eine Trockenbatterie wieder gebrauchsfähig zu machen, wenn sie verbraucht ist, genügt es, in deren Seiten und Boden eine Anzahl Löcher einzuschlagen. Am besten und einfachsten geschieht dies, indem man mittelst eines Hammers gewöhnliche Drahtstifte hineintreibt. Setzt man dann die Batterie in ein Gefäss mit angesäuertem Wasser, so wird sie ohne weiteres wieder Strom geben. Ein derartig behandeltes Element wird eine ebenso lange Lebensdauer haben wie ein neues Trockenelement. Will man eine ganze Batterie von Trockenelementen auf diese Weise erneuern, so muss man natürlich jedes einzelne Element für sich in ein Gefäss mit Flüssigkeit stellen. Benützt man für die Gefässe, welche die Flüssigkeit enthalten, solche, die den elektrischen Strom leiten, so hat man natürlich dafür Sorge zu tragen, dass sie unter einander isoliert sind.

Zukunft der Kohlenindustrie Chinas. Trotz der grossen Ausdehnung der chinesischen Kohlenfelder wird dort nur ein Kohlenbergwerk, die Kaiping-Mine, systematisch bearbeitet. Dieses Bergwerk liegt in der Provinz Tschili und ist mit Tientsin und Taku durch eine Eisenbahn verbunden. Es produziert eine sehr gute Kokskohle, welche im Durchschnitt nicht über 7% Asche enthält, gegen 20% bei der japanischen Kohle. In den ausgedehnten Kohlengebieten Chinas sind ausserdem zahlreiche einheimische Anlagen mit der Kohlenförderung beschäftigt, aber wenn auch die Gesamtausbeute derselben beträchtlich sein mag, so werden sie doch nur in primitivster Weise (meist an Abhängen von Hügeln) und nur so lange betrieben, bis der Grundwasserstand erreicht ist. Sie sind daher für den Handel von keiner Bedeutung und befriedigen nur den lokalen Bedarf. Obgleich bis jetzt die Stollen nicht tief in die Erde getrieben worden sind und die Kohle an der Erdoberfläche selten so gut ist, wie in tieferen Lagen, so ist doch durch Kohlenproben aus dem unteren Yangtsethal und den angrenzenden Bezirken festgestellt worden, dass sowohl Anthracit als auch bituminöse Kohle vorkommt, von denen die erstere Sorte nicht mehr als $1\frac{1}{2}$% Asche enthält. Ein Teil der bituminösen Kohlen ist für Kokereizwecke geeignet, ein anderer nicht, und zwischen beiden Sorten steht eine Varietät, welche mit Semi-Anthracit bezeichnet werden kann und ungefähr 10% Asche enthält. Wahrscheinlich sind die chinesischen Anthracitfelder die grössten der Welt, während die Lager von bituminöser Kohle denjenigen der Vereinigten Staaten von Amerika wohl fast ebenbürtig sind.

Die Einfuhr von Kohlen nach China belief sich 1899 auf 859 370 Tonnen im Werte von 5 396 671 Taels. Hiervon kamen 610 564 Tonnen über den Hafen von Shanghai. Im Jahre 1898 betrug die Einfuhr von Kohlen 730 606 Tonnen, die 1899er Zunahme stellte sich demnach auf 128 764 Tonnen. Die Menge der in China selbst geförderten Kohlen betrug 1899 vermutlich nicht mehr als 500 000 Tonnen, und hiervon lieferte die Kaiping-Mine 112 245 Tonnen nach Shanghai. Grösstenteils wird in der Küstenschiffahrt und von ausländischen Dampfern japanische Kohle verwendet, welche dieselben meist selbst in Nagasaki einnehmen. Im letzten Winter und Frühjahr stellte sich die japanische Kohle in Shanghai auf 6 und 7 Taels die Tonne; jetzt steht der Preis etwas höher. Man hat berechnet, dass die bituminöse Kohle aus Mittelchina für weniger als 2 Taels die Tonne und Anthracit aus dem Yangtsethal zu 2 bis 3 Taels die Tonne nach Shanghai würde geliefert werden können.

Galvanisches Plattieren von Aluminium. Um Aluminium mit galvanischen Metallüberzügen zu versehen, behandelt man es in sauren und alkalischen Bädern, überzieht es mit einer Quecksilberamalgamschicht und setzt es alsdann dem galvanischen Prozesse aus. Die oberflächlich haftenden Verunreinigungen des Aluminiums verhindern aber eine vollkommene Vereinigung des Aluminiums mit den darauf abzulagernden Metallen. Nach dem neuen patentierten Verfahren von Ryan wird dieser Uebelstand dadurch beseitigt, dass man vor dem Amalgamieren das Aluminium mit Phosphorsäure behandelt, welche die Beseitigung der dem Metall eigentümlichen fettigen Oberfläche und anderer Verunreinigungen bewirkt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Nachrichten von Siemens & Halske. IV. Jahrgang. 1900.

Die bekannten Nachrichten der Firma Siemens & Halske sind wiederum in einem Bande zusammengeheftet erschienen, der ein wertvolles Material darstellt und der sicherlich in den weitesten Kreisen Interesse erregen dürfte. Wir wollen daher nicht verfehlen, unsere Leser darauf aufmerksam zu machen.

Förster, Fritz. Die elektrotechnische Praxis. Band II. **Elektrische Lampen und elektrische Anlagen.** Berlin 1901. Verlag von Louis Marcus. Preis geh. 6. M.

Dem auf Seite 22 dieses Jahrganges besprochenen 1. Bändchen dieses Werkes ist nun das 2. gefolgt, welches die elektrischen Lampen und elektrischen Anlagen behandelt. Dasselbe zeichnet sich durch klare Darstellung und durch grosse Uebersichtlichkeit in Anordnung des Stoffes vorteilhaft aus. Zahlreiche Illustrationen im Text und schematische Darstellungen insbesondere von Schaltungen erleichtern das Verständnis.

Blondel, A., Ingénieur des Ponts et Chaussées. **Moteurs synchrones à courants alternatifs.** Librairie Gauthier-Villars, Paris. Preis geh. 3 Frcs.

Der Verfasser behandelt in eingehenderer Weise, als es bisher geschehen ist, eine für Techniker ausserordentlich wichtige Frage, nämlich das Gebiet der Wechselströme in 10 Kapiteln in historischer, theoretischer und praktischer Beziehung und erleichtert das Eindringen in diese schwierige Theorie durch zahlreiche, allen verständliche Methoden graphisch. Das Werk verdient in jeder Beziehung Beachtung, und wir verfehlen nicht, unsere Leser darauf aufmerksam zu machen.

Ahrens, Dr. Felix B., Professor an der Universität zu Breslau. **Anleitung zur chemisch-technischen Analyse.** Stuttgart 1901, Verlag von Ferdinand Enke.

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk die Analyse der hauptsächlichsten Produkte der technischen Chemie abgehandelt, und es ist ihm gelungen, in kurzer und dabei doch klarer und präciser Weise die hauptsächlichsten Punkte, welche bei der Analyse zu berücksichtigen sind, wiederzugeben. Das Werk wird in manchen Punkten für den Techniker selbst etwas zu kurz sein, da es für diesen doch eine reichere Auswahl von Methoden bringen müsste. Dagegen dürfte es sich für Studierende, die in das Wesen der chemisch-technischen Analyse eingeführt werden sollen, vorzüglich eignen, und wir empfehlen es daher für diesen Zweck aufs beste.

Ostwald, W. Analytische Chemie. 3. Auflage. Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig. Preis geh. M. 7.

Das nunmehr in 3. Auflage vorliegende Werk baut sich auf Grund der Ionen-Theorie auf und berücksichtigt in hervorragender Weise die physikalischen Eigenschaften der Stoffe. Es sind in demselben eine Reihe wertvoller Handgriffe und wichtiger Mittel für den Gebrauch im Laboratorium angegeben. Ob sich freilich der Schüler nach diesem Buche zu einem exakten Analytiker wird ausbilden können, mag dahin gestellt sein. Für die Erkennung der Metalle und für die Heranbildung wirklich guter Analytiker ist die fortwährend betonte und in den Vordergrund gerückte Ionen-Theorie absolut nebensächlich. Und da es sich bei Benutzung einer elementaren Abhandlung doch hauptsächlich um Studierende handeln wird, so können wir unser Bedenken über einen Lehrgang, der sich ausschliesslich auf ionen-theoretischer Behandlung aufbaut, nicht unterdrücken, und wir halten denselben für ein gewagtes Experiment. Unseres Erachtens nach müssen für den Analytiker, sei er nun ein fertig Ausgebildeter oder ein erst Auszubildender, stets die Grundsätze des Vaters der Analyse, des unsterblichen Rose, massgebend bleiben.

Kohn, Rudolf. Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. Prag 1901. Druck von Heinrich Mercy Sohn. Selbstverlag.

Der Verfasser hat in diesem Heftchen zu zeigen versucht, dass sich die Galvanoplastik auf mikroskopischem Wege als ein wichtiges Hilfsmittel für die Mikrochemie verwenden lässt. Leider musste er seine äusserst interessanten Ausführungen vor ihrer Vollendung abbrechen, und dies ist auf das lebhafteste zu bedauern, da hier ein neues Gebiet eröffnet wird, das bei seinem ferneren Ausbau manche interessanten Ergebnisse zeitigen wird. Möge daher das vorliegende Heftchen Anregung zu neuen Versuchen geben.

Fischer, Dr. Ferdinand, Professor an der Universität Göttingen. **Die chemische Technologie der Brennstoffe.** II. Bd. Braunschweig 1901, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, Preis geh. 15,00 M.

Dem in Jahrgang IV, S. 44 unserer Zeitschrift besprochenen 1. Teil dieses Werkes ist nunmehr der 2. gefolgt. Derselbe behandelt die Technologie der Kohlen, sowie der aus ihnen dargestellten Feuerungsmaterialien, nebst die bei der Weiterverarbeitung entstehenden Nebenprodukte, von denen wir insbesondere das Ammoniak und das Benzol hervorheben wollen. Auch die verschiedenen zur Feuerung dienenden Gasarten, wie das Wassergas, das Mischgas, das Generatorgas, haben ihre eingehende Würdigung gefunden, und an dieselben anschliessend, sind die Generatorgasfeuerungen abgehandelt. Zahlreiche Tabellen, Analysenresultate u. s. w. sind in den Text eingefügt und erhöhen den Ueberblick. Ebenso ist das Werk reich mit Abbildungen und insbesondere mit technischen Plänen und Feuerungsanlagen von Kokereien ausgestattet, so dass dasselbe jedem, der sich für den vorliegenden Stoff interessiert, gewiss das bieten wird, was er von einem ausführlichen und guten Werke erwarten kann.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. 39. Jahrgang. 1900. 2. Halbjahr. 1. Hälfte. Berlin 1901. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung.

GESCHÄFTLICHES.

Die neue Preisliste der Fabrik galvanischer Kohlen von **Dr. Albert Lessing** in **Nürnberg** ist erschienen und machen wir unsere Leser auf dieselbe, welche eine reiche Auswahl von Kohlentypen aller Art enthält, ganz besonders aufmerksam.

Für die Redaktion verantwortlich: I. V. Arthur Rahl, Charlottenburg. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 9. 1. Dezember 1901.

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN KUPFERBÄDERN.

Von *Dr. Armin Fischer.*

Das Bestreben der modernen Galvanostegie geht bekanntlich dahin, die galvanischen Bäder möglichst aus den wirksamen, der Elektrolyse direkt unterliegenden Verbindungen zusammenzusetzen; man vermeidet thunlichst, für vorbereitende Mischungen Zeit und Mühe zu opfern, oder durch Umsetzungen im Bade unerwünschte Nebenprodukte zu erhalten welche die Analyse und die spätere Regeneration bedeutend erschweren.

Dass jedoch in manchen Fällen mit dem Ersatz der Komponenten durch die resultierende Verbindung nicht der gleiche Effekt erreicht wird, hatte ich Gelegenheit anlässlich der Auswahl einer Badvorschrift für die Glanzverkupferung von Zink- und Eisenblechen zu sehen, und dürfte diese Beobachtung geeignet sein, weiteres Interesse zu erregen.

Für den gewünschten Zweck (Glanzverkupferung von Blechen) schien mir das von Pfanhauser in seinem vortrefflichen Werke »Elektroplattierung, Galvanoplastik etc.«, 4. Aufl., S. 332, angeführte Bad besonders geeignet, da es noch in dichteren Schichten glänzende Niederschläge liefert:

Bad I. (Pfanhauser)

$ND_{100} = 0{,}3$ A	1 Liter Wasser
$E = 2{,}7-3{,}2$ V	20 g Natriumsulfat, calc.
	20 g Mononatriumsulfit
	10 g Dinatriumkarbonat calc.
	30 g Cyankupferkalium
	1 g Cyankalium.

Dieses Bad verlangt als vorbereitende Manipulation die Einwirkung des Mononatriumsulfits auf das Dinatriumkarbonat, die der Gebrauchsanweisung zufolge in stark verdünnter Lösung, in nahezu der Gesamtwassermenge des Rezepts, erfolgt, und zwar unter Kohlensäureentwicklung:

$$2\ NaHSO_3 + Na_2CO_3 = 2\ Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$$

Die in der Badvorschrift vorhandenen 10 g Dinatriumkarbonat genügen gerade zur Zersetzung durch die vorgesehenen 20 g Mononatriumsulfit, um schliesslich bei vollständiger Einwirkung 24 g Dinatriumsulfit zu liefern; ich ersetzte deshalb, um die Badherstellung zu vereinfachen und die lästige Kohlensäureentwicklung zu vermeiden, die erstgenannten beiden Salze durch die äquivalente Menge, das sind 24 g calc. Dinatriumsulfit.

Zu meinem nicht geringen Erstaunen konnte ich mit einem derart hergestellten Bad, das doch allen Voraussetzungen nach mit dem Originalbad I ganz gleich zusammengesetzt sein sollte, weder auf Zink, noch auf Eisen die schönen, blanken Niederschläge erzielen; trotz gleicher Stromdichten, gleicher Elektrodenentfernungen etc., kurz trotz ganz gleicher Verhältnisse erhielt ich nur matte, häufig streifige und fleckige Niederschläge.

Mehrfache Wiederholung der Versuche, Zugabe von Natriumkarbonat, Vermehrung der Cyankaliummenge etc. hatten keinen Erfolg. Da führte mich die bei der Herstellung des Pfanhauser'schen Bades gemachte Beobachtung, dass trotz der vorhergegangenen Einwirkung von Mononatriumsulfit anf Dinatriumkarbonat beim Zufügen der Cyankaliumlösung ein geringer Blausäuregeruch wahrnehmenbar war, auf den Weg zur Abstellung des Uebelstandes; ich schloss aus dieser geringen Blausäureentwicklung, dass die Einwirkung der beiden Salze aufeinander in der beträchtlichen Verdünnung, wie sie die Vorschrift verlangt, keine vollständige ist, sondern dass noch unverändertes Mononatriumsulfit vorhanden bleibt, das später bei der Cyankaliumzugabe Blausäure freimacht.

Ich fügte deshalb zu dem durch Zusatz von 24 g calc. Dinatriumsulfit, statt des Mononatriumsulfits und Natriumkarbonats, hergestellten Bade geringe Mengen von Mononatriumsulfit und erzielte damit die gewünschte Wirkung: die nunmehr erhaltenen Niederschlage waren blank und feurig.

Nach mehrfachen Versuchen kam ich zu folgender Badformel, die wegen der Einfachheit der Badherstellung, wegen des brillanten Niederschlages, auch in dichteren Schichten, und wegen des schönen Kupfertones besonders zu empfehlen ist:

Bad II.

1 Liter Wasser

20 g Dinatriumulfit, calc.	gemeinsam gelöst in einem Teile der Wassermenge.
6 g Mononatriumsulfit	
20 g Natriumsulfat, calc.	
30 g Cyankupferkalium	gemeinsam gelöst in einem Teile der Wassermenge.
2 g Cyankalium	

$ND_{100} = 0{,}3 - 0{,}4$ A bei $2 - 2{,}5$ V und 15 cm Elektrodenentfernung.

Dieses Bad zeichnet sich auch durch sehr gutes Streuungsvermögen aus.

Eine ähnliche Wirkung, wie durch Zusatz von etwas Mononatriumsulfit konnte ich auch durch Zufügen von etwa 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 10facher Verdünnung zu einem nur mittels Binatriumsulfit hergestellten Bad I erreichen; auch hier war natürlich Blausäuregeruch bemerkbar. Selbstverständlich ist ein solcher Zusatz für die Praxis nicht zu empfehlen. — Aehnliche Verhältnisse dürften sich wohl bei Messing- und Goldbädern ergeben.

Wien.

Laborat. der elektrochem. Plattieranstalt
J. Gasterstaedt.

DAS ELEKTROCHEMISCHE LABORATORIUM AN DER UNIVERSITÄT VON PENNSYLVANIA.

An der Universität von Pennsylvania wurden die ersten elektrochemischen Untersuchungen im Jahre 1878 ausgeführt. Sie bestanden in Niederschlägen von Cadmium aus seinen Salzen; auch in der Trennung dieses Metalls von Kupfer und in dem Niederschlagen von Uran als Protesespuioxyd. Seit jener Zeit wurden zahlreiche andere Methoden ersonnen. Das praktische Arbeiten ist sehr ausgedehnt und in den für noch studierende und bereits promovierte Chemiker bestimmten Instruktionskursus aufgenommen worden.

Die elektrische Energie wurde anfangs aus verschiedenen Typen von Primärbatterieen gewonnen; aber als das Verlangen nach starken und konstanten Strömen wuchs, wurden zu Beginn des Jahres 1888 mehrere Akkumulatoren der Julien-Type eingefuhrt und ständig bis 1895 benutzt, wo die Ausrüstung vergrössert wurde durch Hinzufugung von 12 Chlorid-Akkumulatoren (Type E), die mit einem Stöpfelschaltbrett verbunden waren, durch welches eine beliebige Anzahl von Zellen hintereinander oder parallel geschaltet und mit irgend einer von drei Reihen, welche passend an einen Arbeitstisch angebracht waren, verbunden werden konnten. Die Einrichtung des Schaltbrettes mit seinen Verbindungen ist aus Fig. 108

deutlich ersichtlich. Die mit Zahlen und Buchstaben versehenen Quadrate bezeichnen Messingklötze, die auf einer Hartgummiplatte montiert sind, die punktierten Linien deuten die an der Rückseite befindlichen elektrischen Verbindungen an. Es waren dadurch für drei Studierende Vorkehrungen getroffen.

Die mit *P* bezeichneten Messingklötze sind jeder mit dem positiven Pol einer Akkumulatorzelle verbunden; diese Zellen sind in der Figur mit *A*, *B*, *C* u. s. w. markiert. Die negativen Pole sind je mit zwei Klötzen *N* verbunden. Die obere, mit 1 numerierte Reihe Klötze sind miteinander verbunden und könnten, wenn man nicht an Material sparen will, aus einem Streifen hergestellt werden. Diese Reihe ist mit der positiven Leitung verbunden, welche zum Anschluss No. 1 an dem Schreibtisch führt.

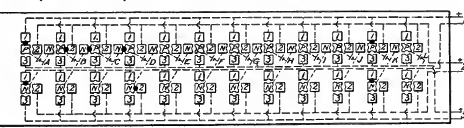


Fig. 108. Altes Schaltbrett.

Die negative Leitung zu eben diesem Anschluss ist mit der unteren Reihe von Klötzen verbunden, die mit 1 bezeichnet sind. Wenn also jemand am Anschluss 1 die beiden Zellen *A* und *K* in Parallelschaltung zu benutzen wünschte, so hatte er nur nötig, je zwischen die zu *A* und *K* gehörigen Blöcke *P* und die entsprechenden Blöcke 1 der oberen Reihe Stöpsel einzusetzen, ebenso zwischen die Blöcke *N* von *A* und *K* und die untere Reihe der Blöcke 1. In gleicher Weise ist die obere, mit 2 nummerierte Reihe Klötze mit der positiven, zum Anschluss No. 2 führenden Leitung verbunden, und die untere, mit 2 numerierte Reihe Klötze mit der negativen Leitung, die zu diesem Anschluss führt. Ebenso verhält es sich mit den Blöcken 3. Wie man weiter sieht, befindet sich je einer der zwei vorerwähnten Klötze *N* in derselben Reihe mit den Klötzen *P*, und dieser *N*-Block einer Zelle grenzt an einen *P*-Block ihrer Nachbarzelle. Dies ist für den Zweck einer Hintereinanderschaltung von Zellen vorgesehen.

Gesetzt den Fall, der Arbeitende am Anschluss No. 2 wünscht die Zellen *B*, *C* und *D* in Serienschaltung zu benutzen, so hatte er den *P*-Block der Zelle *B* mit 2, den *P*-Block von *C* mit dem *N*-Block von *B*, den *P*-Block von *D* mit dem *N*-Block von *C*, endlich den *N*-Block von *D* mit seinem Nachbarblock 2 zu verbinden.

Daneben konnte der Arbeitende am Anschluss 3 das Schaltbrett so stöpseln, dass er die Zellen *E*, *F*, *G*, *H*, *I*, *J* je nach Bedarf alle in Parallelschaltung oder in drei parallelgeschalteten Gruppen von je zwei hintereinandergeschalteten Zellen oder in zwei parallelgeschalteten Gruppen von je drei hintereinandergeschalteten Zellen oder sämtlich in Hintereinanderschaltung benutzte.

Die Zellen wurden (gewöhnlich nachts) geladen, indem man vermittelst eines kleinen Schalthebels, der zweckmässig neben dem Arbeitstisch angebracht war, den Stromkreis No. 1 an den 110-Volt-Beleuchtungsstromkreis anschloss. In diesem Ladestromkreis wurde der Strom nach Erfordernis durch vorgeschaltete Glühlampen reguliert. Die Zellen waren alle in Serie an die Leitungen No. 1 angeschlossen. Durch die Verbindung mit den Leitungen No. 1 wurde es auch ermöglicht, den 110-Volt-Strom für elektrolytische Zwecke zu benutzen, wenn die Bäder so hohen Widerstand hatten, dass die 12 hintereinandergeschalteten Zellen nicht ausreichten. Es wurden tragbare Widerstände angeschafft, welche aus hölzernen Rahmen bestanden, die auf kleinen eisernen Füssen montiert waren und Wicklungen aus Neusilberdraht hatten, die an beiden Seiten zwischen Messingplatten gespannt waren. Es gab 16 Paare Wicklungen eines Widerstandes und zehn Paare von $^1/_{10}$ dieses Widerstandes, alle in Serie verbunden zwischen zwei Klemmen und so angeordnet, dass jede Anzahl von Wicklungen beider Klassen vermittelst zweier Stöpsel kurz geschlossen werden konnte. Auf diese

Weise war es möglich, den Widerstand in kleinen Abstufungen zu ändern. Ein Drittel Stöpsel diente dazu, bei einer Aenderung des Widerstandes der Notwendigkeit, den Stromkreis zu öffnen, vorzubeugen. Die Messinstrumente waren tragbare Apparate von Weston und Hartmann & Braun. Diese ganze elektrische Ausrüstung war ganz ausreichend und wurde später verdoppelt. Sie hatte indes viele Mängel. Zum Beispiel war es möglich, Zellen gleichzeitig parallel und hintereinander zu verbinden, und ein Student zog es manchmal vor, Schaltungen aufs Geratewohl zu machen, anstatt das ganze Schema durchzuarbeiten und kennen zu lernen. Und selbst wenn er es verstand, waren die Möglichkeiten, eine falsche Verbindung zu machen, zu gross wegen der verwirrend wirkenden grossen Zahl von Blöcken an den Schaltbrettern. Die Widerstandsgestelle hatten den Fehler, dass der Neusilberdraht bald so zerfressen wurde, dass er brach. Der Ersatz der Wicklungen durch verzinnte Stahldrähte zeigte sich als eine geringe oder gar keine Verbesserung. Auch waren die tragbaren Instrumente in Gefahr, durch Verschüttung von Lösungen beschädigt zu werden, und sie erfuhren zuweilen besonders grobe Behandlung, welche ihre Brauchbarkeit bald verminderte.

Aus diesen Gründen und wegen der wachsenden Nachfrage nach Unterricht in der Elektrochemie entschied man sich endlich,

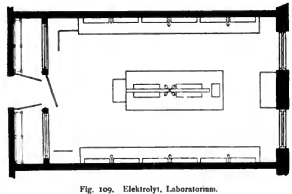


Fig. 109. Elektrolyt. Laboratorium.

ein Laboratorium einzurichten, welches hinreichenden Platz für 18 Studierende bot. Man bemühte sich auch, die Mängel der früheren Einrichtung nach Möglichkeit zu vermeiden. Wie leicht ersichtlich ist, würde die Komplikation noch unendlich schlimmer geworden sein, wenn die Zahl der Anschlüsse auf 18 und die Zahl der Zellen auf 50 vermehrt worden wäre, und deshalb musste eine gänzlich verschiedene Anordnung des Schaltbretts ersonnen werden. Der einzig verfügbare Raum, den Fig. 109 zeigt, hatte 4,57 m × 7,92 m Fläche, und es wurde bald klar, dass er für nicht mehr als 16 Studierende passen würde, wobei jedem einzelnen 0,915 m × 0,508 m Tischfläche gegeben wurde.

Man entschied sich bei dieser Installation für Akkumulatoren wegen ihrer Constantheit. Die in Gebrauch befindlichen haben eine Kapazität von 120 Ampèrestunden mit einer Entladungsstromstärke von normal 15 Ampère, maximal 30 Ampère. Zwei Gruppen von je 24 Zellen wurden in den aus der Figur ersichtlichen Nebenräumen aufgestellt. Sie speisen die betreffenden Seiten des Saales. Sie sind in Gerüsten mit je vier Fächern aufgestellt: je sechs Zellen in einem Fache. Jedes Brett ist sorgfältig paraffiniert, und rings um die Glasgefässe befindet sich eine halbzolldicke Quarzschicht.

Es sind drei Schaltbretter vorhanden, zwei davon kontrollieren die je 6 Arbeitsplätze an den bezüglichen Seiten des Saales, das dritte die vier Plätze in der Mitte.

Das Schaltbrett an der Ostseite des Saales besteht aus einer zolldicken Platte aus emailliertem Schiefer von 0,600 m × 0,862 m Fläche. Es enthält für jeden der sechs zu kontrollierenden Anschlüsse einen Kreis von 24 Kontaktknöpfen und hat zwei federnde Hebel, die, von einander isoliert und um einen gemeinsamen Mittelpunkt beweglich,

darüber hinweggleiten. Die Kontaktklötze sind fortlaufend nummeriert von 0 bis 24, und ein Anschlag ist vorgesehen, um ein Drehen der Hebel über hinweg zu verhindern. Zelle No. 1 ist in jedem der sechs Schaltkreise zwischen die Klötze 0 und 1 geschaltet, Zelle No. 2 zwischen die Klötze 1 und 2 und so fort die übrigen der 24 Zellen dieser Gruppe, so dass alle mit gleichen Nummern bezeichneten Klötze an dem einen Schaltbrett miteinander leitend verbunden sind und nur eine einzelne Leitung von den sechs gleichnumerierten Knöpfen zu der Verbindungsstelle zwischen zwei Zellen führt. In dieser Leitung ist die übliche Schmelzsicherung angebracht. Die Schaltkreise sind fortlaufend mit den Buchstaben *A*, *B*, *C* u. s. w. bezeichnet in Uebereinstimmung mit den Buchstaben an den zu kontrollierenden Anschlüssen bezw. Arbeitsplätzen.

Braucht zum Beispiel der Arbeitende am Anschluss *E* zwei Zellen, so geht er zu diesem Schaltbrett, und wenn er findet, dass die Zellen von der zwölften an nicht in einem der Schaltkreise benutzt werden, so stellt er einen seiner Hebel auf Kontaktknopf 12 und den anderen auf Knopf 14. Auf diese Weise ist die Möglichkeit für die Arbeitenden, etwas Verkehrtes zu thun oder sich gegenseitig ins Gehege zu kommen, sehr gering, da gar keine Notwendigkeit vorliegt, die gleichen Zellen zu benutzen und man mit einem Blick übersehen kann, welche Zellen in Verwendung sind. Fig. 110 zeigt schematisch die elektrischen Verbindungen eines dieser Schaltkreise mit den Zellen und den Anschlüssen an den Arbeitstischen.

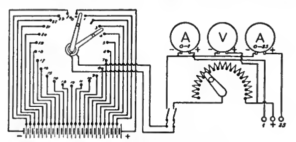


Fig. 110. Schaltungen mit dem Arbeitstisch.

Die Hebel selbst sind, um Kurzschluss der Zellen zu verhüten, an ihren äusseren Enden zu schmal, als dass sie von einem Kontaktklotz zum nächsten herüberreichten. Um indes zu verhindern, dass die Hebel zwischen die Klötze herunterfallen und mit einander in Kontakt kommen, sind sie an jeder Seite mit Ansätzen aus Fiber versehen.

Das Schaltbrett an der westlichen Wand ist genau dem eben beschriebenen gleich; es enthält die Schaltkreise *G*, *H*, *J*, *K*, *L*, *M*, während das dritte, welches die vier Anschlüsse an den Mitteltisch kontrolliert, nur eine Fläche von 0,609 m im Quadrat, aber 26 Kontaktklötze in jedem Schaltkreise hat. Sie sind numeriert 0, 24, 25, 26 u. s. w. bis 48. Zwischen die beiden Klötze 0 und 24 sind die Zellen der Gruppe an der Ostseite des Saales geschaltet, zwischen die Klötze 24 und 25 Zelle No. 1 von der Westseite, Zelle No. 2 zwischen 25 und 26 u. s. w. Diese Anordnung verbindet die beiden Zellengruppen in Serie und gestattet an dem Mitteltische bei Bedarf die Benutzung bis zu 48 Zellen.

Es ist keine Einrichtung vorgesehen, um Zellen parallel zu schalten. Dies ist nicht notwendig, da der Maximalentladestrom der Zellen den zu berücksichtigenden grössten Strombedarf übersteigt. Alle Metallteile an der Rückseite des Schaltbrettes, ebenso die blanken Enden der Drähte sind, um ein Zerfressen derselben zu verhüten, vollkommen mit einem Ueberzug bestrichen; aus demselben Grunde sind die Metallteile an der Vorderseite sorgfältig lackiert. Die Oberfläche der Kontaktklötze kann leicht mit feinem Sandpapier metallisch rein gemacht werden.

Als Messinstrumente wurden nach einiger Ueberlegung solche der Schaltbretttype gewählt. Obgleich dies die Beschaffung von wenigstens einem Drittel mehr Instrumenten bedingte, so waren dennoch die Anfangskosten erheblich geringer, als wenn tragbare Apparate beschafft worden wären, und die Erfahrung mit tragbaren Instrumenten

hat zu dem Glauben geführt, dass mit Schaltbrettinstrumenten von guter Form sich eine grössere Genauigkeit erreichen lässt, wenn nicht sofort, so doch sicherlich nach sechs Monaten des Gebrauchs.

Jeder Anschluss ist mit einem Ausschalter mit Schmelzsicherung, einem Voltmeter, zwei Ampèremetern, einem Rheostat und einem Brett mit den Endklemmen versehen. Ihre Schaltung ist in Fig. 110 schematisch dargestellt. Die positive Leitung führt nach Passieren des veränderlichen Widerstandes direkt zur positiven Klemme. Der von der negativen Klemme kommende Draht geht zu dem Ampèremeter für niedrige Stromstärken und von dort zu der negativen Seite des Ausschalters, während die mit 25 bezeichnete negative Klemme mit demselben Ausschalterpol verbunden ist, aber durch das Ampèremeter für grosse Stromstärken. Die Anode der elektrolytischen Zelle wird daher immer mit der Mittelklemme verbunden, die Kathode entweder mit Klemme 1 oder mit 25, je nach der Stärke des gewünschten Stromes, der durch die Zelle hindurchgehen soll. Das Voltmeter, dessen Schaltung Fig. 110 zeigt, misst die Potentialdifferenzen an den Polen der Zelle, abgesehen von dem geringen, durch die Ampèremeter verursachten Spannungsabfall.

Die Voltmeter an der Seite des Raumes haben Skalen von 0 bis 50, die in $^1/_2$ Volt geteilt sind. Die Skalen der Voltmeter an dem Mitteltisch gehen von 0 bis 120.

Die Skalen der Ampèremeter mit Gradeinteilung von 0 bis 1 Ampère sind in $^1/_{100}$ geteilt, diejenigen mit Ablesung von 0 bis 25 sind in $^1/_5$ Ampère geteilt.

Die drei Instrumente sind nebeneinander an einem eichenen Wandbrett montiert, das sich über die ganze Länge des Raumes erstreckt, und mit einem luftdichten Kasten bedeckt, dessen Vorderseite aus Glas ist. Diese Kästen haben weder Thüren noch eine Rückseite, sondern sind einfach auf das Wandbrett mit einer dicken Filzzwischenschicht, die die Fuge bildet, geschraubt. Die Drähte sind in Hartgummirohren herausgeführt, die an ihren äusseren Enden durch Isolierband verklebt sind. Als Rheostaten sind solche von der emaillierten Type gewählt worden, weil diese für Dämpfe unzugänglich sind. Sie haben einen Gesamtwiderstand von 172 Ohm, der in 51 Stufen so geteilt ist, dass deren Widerstände eine geometrische Reihe bilden. Die erste Stufe und die Summe aller Stufen sind in Uebereinstimmung mit den bekannten Angaben über die Widerstände der für die Arbeiten nach dem alten System bestimmten Bader gewählt worden.

Die Leitungen, sowohl in den Batterieräumen als in dem eigentlichen Laboratorium, sind mit Gummi bewickelt; diejenigen in dem Laboratorium sind ferner in eichenem Verschlag eingeschlossen, allerdings mehr zum guten Schein als zum Schutze. Die ganze Installation wie die anderen Einrichtungsgegenstände des Raumes haben ein sehr sauberes und vollkommenes Aussehen.

Die Aufgaben, mit denen sich die Studenten in diesem Laboratorium zu beschäftigen haben, betreffen das Studium des Einflusses von Stromdichte und Konzentration auf den Verlauf chemischer Reaktionen, die Anwendung der Gasanalyse auf das Studium der letzteren (bei der Bildung von Hypochloriten und Chloraten), Ionenüberführung (bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure und Natriumhydroxyd) mit einem Diaphragma, Bildung von Ueberschwefelsäure (Einfluss von Konzentration, Stromdichte, Temperatur), Metallniederschläge mit löslichen und unlöslichen Anoden, die Einführung von Hilfsreaktionen, Versuche mit mehrpoligen Elektroden, die Bestimmung und Ausscheidung der Metalle, Elektrolyse einer Reihe organischer Verbindungen (Reduktion und Synthese) u. s. w.

In einem dicht dabei befindlichen zweiten Raum sind auch Vorkehrungen getroffen für Arbeiten mit hohen Temperaturen. Es werden hierfür 1 Moissan- und zwei Borchers-Oefen benutzt. Sie stehen in direkter Verbindung mit einer 50 H. P.-Dynamo und sind mit genügendem Widerstand sowie mit Messinstrumenten ausgerüstet. Sie finden Verwendung bei der Reduktion von Oxyden, der Elektrolyse von feuerbeständigen Salzen, der Herstellung von Legierungen u. s. w. R.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Fortsetzung.)

Tabelle VII. E. M. K. des Silbers in KCy.

Curve	a	b	c	d
Notizbuch B. 1. Seite	71	170	Veröffentl.	Veröffentl.
Datum	20. 8. 96	19. 8. 99	Jan. 99	Jan. 99
Methode	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	—	—
Temperatur	23° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK(N.E. = — 0,56)	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:				
$\frac{M}{1}$	+ 0,326	+ 0,345	+ 0,340	+ 0,306
$\frac{M}{10}$	+ 0,152	+ 0,194	+ 0,180	+ 0,218
$\frac{M}{100}$	— 0,054	+ 0,058	— 0,092	— 0,156
$\frac{M}{1,000}$	— 0,360	— 0,308	— 0,414	— 0,474
$\frac{M}{10,000}$	—	— 0,417	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	— 0,457	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	— 0,498	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	— 0,572	—	—	—

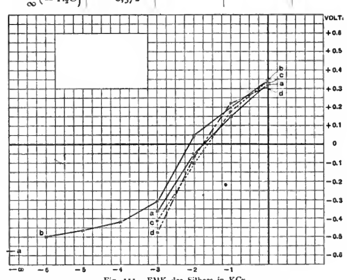


Fig. 111. EMK des Silbers in KCy.

a. Defl. T = 23° C Christy
b. Null. T = 99° C Christy
c. Null. T = 25° C v. Oettingen
d. Null. T = 25° C v. Oettingen

x = log M

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tabelle VIII.
EMK des Bleies in KCy.

Kurve	a	b	c
Notizbuch B.1, Seite	68	183	Veröffentlicht
Datum	20. 10. 99	2. 9. 99	Februar 99
Methode	Deflekt	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Von Oettingen
EMK (N. E. = — 0.56)	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:			
$\frac{M}{1}$	+0.125	+0.200	+0.164 konst.
$\frac{M}{10}$	+0.050	+0.158	+0.128 »
$\frac{M}{100}$	+0.006	+0.112	+0.120 »
$\frac{M}{1,000}$	—	+0.070	+0.120 »
$\frac{M}{10,000}$	—	+0.046	—
$\frac{M}{100,000}$	—	+0.040	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	+0.040	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	+0.040	—

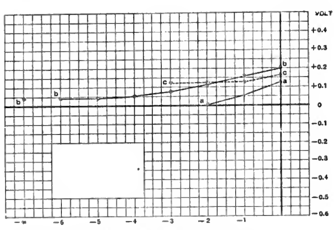


Fig. 112. EMK des Bleies in KCy.

a. Defl. T = 23° C Christy
b. Null. T = 18° C Christy
c. Null. T = 25° C v. Oettingen

$x = \log M$

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Tabelle IX. EMK des Quecksilbers in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e
Notizbuch B.1, Seite	67	184	184	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	19. 10. 96	2. 9. 99	2. 9. 99	Februar 99	Februar 99
Methode	Deflekt	Null	Deflekt	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	—	100,000	—	—
Temperatur	23° C.	18° C.	18° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = −0.560)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:					
$\frac{M}{1}$	+0.091	+0.154	+0.032	+0.162	+0.200
$\frac{M}{10}$	+0.010	+0.047	−0.073	+0.008	+0.024
$\frac{M}{100}$	+0.115	−0.043	−0.176	−0.056	—
$\frac{M}{1,000}$	—	−0.193	−0,309	—	—
$\frac{M}{10,000}$	—	−0.560	−0.545	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	−0.664	−0.594	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	−0.705	−0.634	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	−0.735	−0.640	—	—

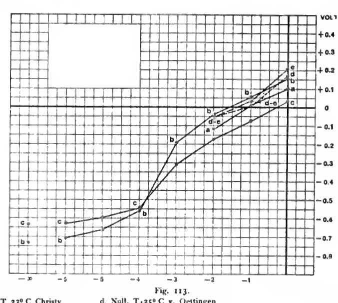


Fig. 113.

a. Defl. T. 23° C Christy
b. Null. T. 18° C Christy
c. Defl. T. 18° C Christy

d. Null. T. 25° C v. Oettingen
e. Null. T. 25° C v. Oettingen
x = log M

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Da er nicht dieselben Stärken benutzte, welche ich für am geeignetsten halte, musste ich bei der graphischen Darstellung der Resultate diese auf das Null-Potential*) reduzieren und sie für die von mir angewandten Stärken interpolieren.

Die so erhaltenen Resultate habe ich mit den von Professor v. Oettingen und den meinigen mittels der Normal-Elektrode erhaltenen Resultaten verglichen.

Die von uns für Kaliumcyanid erhaltenen Resultate sind höher als diejenigen Brandenberg's, zeigen aber, dass die Kurven von derselben allgemeinen Natur sind. Sie sind in Fig. 17 dargestellt.

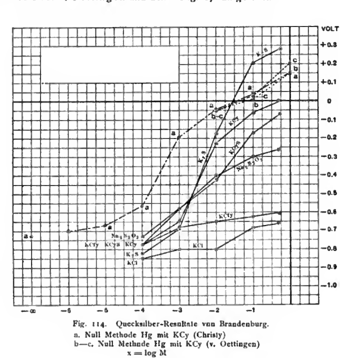


Fig. 114. Quecksilber-Resultate von Brandenburg.
a. Null Methode Hg mit KCy (Christy)
b—c. Null Methode Hg mit KCy (v. Oettingen)
$x = \log M$
$$y = \pi = 0{,}058 \lg \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Um die Natur der zwischen den EMK der verschiedenen Metalle bestehenden Beziehungen klarer zu zeigen, habe ich aus den für jedes Metall gezeichneten Kurven das herausgenommen, was als die wahrscheinlichsten Werte für jedes Metall erschien. Diese Resultate sind in Tabelle XI enthalten und in Fig. 19 graphisch dargestellt.

Alle Kurven zeigen kritische Punkte bei $\log M = -2$, -3 oder -4. Die meisten haben die grösste Inflektion bei $\log M = -3$. In der That scheinen die meisten derselben bei diesem Punkte ihren Charakter zu ändern. — Nach der Nernst-Ostwald'schen Theorie könnte man dies durch die Annahme erklären, dass etwa unter $\frac{M}{1000}$ KCy die Dissociation des kompletten Ions, welches das in Frage kommende Metall enthält, praktisch vollkommen ist, so dass der osmotische Druck p der gegebenen Metallionen in den verdünnten Lösungen unter diesem Punkt praktisch konstant wird, desgl. dass, da das Verhältnis $\frac{P}{p}$ beinahe konstant ist, auch sein Logarithmus und daher auch die Spannung fast konstant wird, wie in der Figur gezeigt ist.

*) Unter der Annahme, dass $\frac{Hg}{HgSO_4}$ ein Potential von — 0,98 anstatt — 0.560 für $\frac{Hg}{Hg_2Cl_2}$.

Tabelle X. EMK des Eisens in KCy.

Kurve	a	b	c	d	e
Notizbuch B.1, Seite	68	182	180	Veröffentlicht	Veröffentlicht
Datum	21. 10. 96	1. 9. 99	1. 9. 99	Februar 99	Februar 99
Methode	Deflekt.	Deflekt.	Null	Null	Null
Widerstand in Ohm	100,000	100,000	—	—	—
Temperatur	21° C.	19° C.	19° C.	25° C.	25° C.
Beobachter	Christy	Christy	Christy	Von Oettingen	Von Oettingen
EMK (N. E. = —0.56)	Volt	Volt	Volt	Volt	Volt
Konzentration KCy:					
$\frac{M}{1}$	—0.169	—0.028	—0.124	+0.56	—0.146
$\frac{M}{10}$	—0.236	—0.082	—0.124	+0.34	—0.120
$\frac{M}{100}$	—0.236	—0.116	—0.124	+0.054	+0.022
$\frac{M}{1,000}$	—	—0.131	—0.124	—0.008	+0.050
$\frac{M}{10,000}$	—	—0.146	—0.124	—	—
$\frac{M}{100,000}$	—	—0.160	—0.184	—	—
$\frac{M}{1,000,000}$	—	—0.160	—0.104	—	—
$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	—0.206	—0.104	—	—

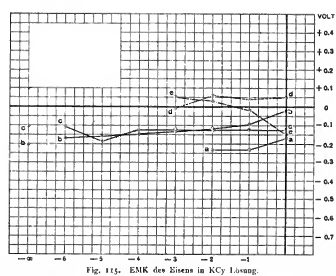


Fig. 115. EMK des Eisens in KCy Lösung.

a. Defl. T·21° C Christy
b. Defl. T·19° C Christy
c. Null, T·19° C Christy
d. Null, T·25° C v. Oettingen
e. Null, T·25° C v. Oettingen
x = log M

$y = \pi = 0{,}058 \log \frac{P}{p}$ Volt.

Sehr bemerkenswert sind die Kurven für Blei und Eisen. Zuerst ganz unten verlaufend, erheben sie sich weit höher als irgend ein anderes Metall, ausser Zink. Dies ist erklärlich bei der Annahme, dass die Werte von P für Blei und Eisen bei diesen Metallen ziemlich niedrig sind, dass aber die Werte von p eher als bei den andern Metallen einen fast konstanten Wert erreichen, so dass die Kurven früher sich verflachen.

Tabelle XI. EMK der Metalle KCy Lösung.

Konzentration.		Kombination der wahrscheinlichsten Werte.						
$M = 10^n$	Log. 10^n	Zink	Kupfer	Gold	Silber	Blei	Quecksilb.	Eisen
$M = 10^{0}$	0	+0.945	+0.930	+0.420	+0.340	+0.200	+0.150	−0.030
$M = 10^{-1}$	−1	+0.870	+0.680	+0.265	+0.195	+0.160	+0.050	−0.090
$M = 10^{-2}$	−2	+0.775	+0.430	+0.090	+0.055	+0.110	+0.040	−0.120
$M = 10^{-3}$	−3	+0.415	−0,050	−0.340	−0.310	+0.070	−0.190	−0.130
$M = 10^{-4}$	−4	+0.385	- 0.250	−0.450	−0.420	+0.050	−0.590	−0.140
$M = 10^{-5}$	−5	+0.355	−0.270	−0.565	−0.460	+0.040	−0.600	−0.150
$M = 10^{-6}$	−6	+0.330	0.280	−0.620	−0.495	+0.040	−0.635	−0.160
Dest. Wasser	−∞	+0.280	- 0.320	−0.720	−0.570	+0.040	−0.640	−0.200

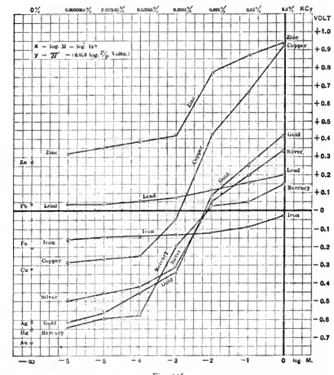


Fig. 116.

EMK der Metalle io KCy Lösungen-Vereinigung der wahrscheinlichsteo Werte.

Diese Kurven zeigen auch eine Anzahl von bemerkenswerten Schnittpunkten.

Kupfer, das bei einer viel geringeren Spannung als Zink ausläuft, fällt rasch, schneidet die Bleikurve etwas unterhalb des Punktes $\log M = -2{,}5$, die Eisenkurve etwas vor dem Punkte $\log M = -3{,}5$ und bleibt dann fortwährend unterhalb dieser Metalle.

Die Goldkurve schneidet die Kurven für Quecksilber, Silber und Eisen gerade über dem Punkte $\log M = -2{,}5$. Gold und Silber schneiden beide wiederum das Quecksilber bei einem Punkte $\log M = -3{,}5$. Gold endlich schneidet das Quecksilber in einem Punkte jenseits von $\log M = -6$ und verläuft hierauf beständig unter demselben.

Es muss bemerkt werden, dass die Metalle ihre Reihenfolge (Zink, Kupfer, Gold, Silber, Bei, Quecksilber, Eisen), welche sie in einer $\frac{M}{1}$ oder 6,5% KCy Lösung einnehmen, nach der Reihenfolge in destilliertem Wasser umändern, also Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Silber, Quecksilber, Gold, welche Reihe die gewöhnlicbe elektrochemische in sauren Lösungen ist, welche Wilson anführt, mit dem Unterschied, dass Eisen vor Blei steht. Die Bestimmung des Eisens in meinen Versuchen war anscheinend wegen der Bildung von Ueberzügen nicht ganz befriedigend, und die Resultate wahrscheinlich zu niedrig. Wasser scheint gleichfalls wie ein schwaches Alkali zu wirken.

Alle Metalle zeigen einen kritischen Punkt, der etwa zwischen $\log M = -3$ und -4 liegt, bei welcher Verdünnung sie ihren aus der Cyanidlösung resultierenden Spannungszustand in denjenigen umwandeln, welchen sie gewöhnlich besitzen.

Aus dem Studium dieser Kurven scheint hervorzugehen, dass für die sog. »auserlesene Verwandtschaft« verdünnter Cyanidlösungen für Gold und Silber wenig Anhaltspunkte zu finden sind, ausser bei Kupfer bis $\log M = -4$ oder 0,00065 % KCy hinunter. Bei Zink, Blei, Eisen und Quecksilber ergeben die starken Lösungen eine bessere Relative zu Gunsten des Goldes als die verdünnten Cyanidlösungen. Bei Kupfer jedoch scheint ein deutlicher Vorteil zu Gunsten des Goldes bei verdünnten Lösungen bis zu 0,00065 % hinunter vorhanden zu sein. Alsdann gehen die Kurven wieder auseinander. Diese Thatsachen sind aus der folgenden Tabelle XII zu entnehmen:

Tabelle XII.

Log M = Log 10^n	Wert von 10^n	KCy	Unterschied zwisch. Gold und Kupfer.
		%	Volt.
0	1 — 1	6.5	0.51
—1	1 — 10	0.65	0.42
—2	1 — 100	0.065	0.32
—3	1 — 1,000	0.0065	0.30
—4	1 — 10,000	0.00065	0.20
—5	1 — 100,000	0.000065	0.30
—6	1 — 1,000,000	0.0000065	0.34
—∞	1 — Unendlich (H_2O)	0	0.40

Es muss bemerkt werden, dass, wenn wir eine unabhängige Methode zur Bestimmung der Anzahl der metallischen Ionen in Cyanidlösungen hätten und so imstande wären, die EMK. mit Werten der thatsachlichen ionischen Konzentration anstatt der molekularen Konzentration zu zeichnen, wir wahrscheinlich eine vollkommenere Uebereinstimmung mit dem logarithmischen Gesetz erreichen würden als in den bisher dargestellten Kurven. Nichtsdestoweniger ist augenscheinlich eine allgemeine Uebereinstimmung augenscheinlich.

Beziehung zwischen der Stärke der Cyanid-Lösungen und ihrer Lösungskraft.

Maclaurin*) hat bereits gezeigt, dass die Lösungskraft einer mit Sauerstoff gesättigten Cyanid-Lösung mit ihrer Stärke zunimmt, bis eine solche von 5 oder 10 % erreicht ist, dann aber wieder abnimmt, wenn die Stärke der Lösung jenen Punkt überschreitet. So weit ich jedoch übersehen kann, hat noch keiner die Frage aufgeworfen: »Bei welchem Grad der Verdünnung wirkt die Cyanidlösung nicht mehr auf das Gold ein?«

Nach der Nernst'schen Theorie würde Gold, vorausgesetzt, dass keine Kraft ausser seinem eigenen Lösungsdruck einwirkt, sich nicht mebr in Cyanidlösungen lösen, bei einem Punkte, bei welchem seine elektromotorische Kraft Null ist. Denn dann würde sein Lösungsdruck durch den osmotiscben Druck der schon in der Lösung befindlichen Ionen ausgeglichen werden. Bei diesem Punkte (stets unter der Voraussetzung, dass keine andere Kraft wirkt) würde also die Lösung des Goldes nicht mehr erfolgen.

Es war sicherlich von grossem Interesse, sich zu vergewissern, ob es auch wirklich einen solchen Punkt giebt. Um diese Frage

*) Journ. Chem. Soc., 63 p. 731.

zu lösen, müsste man das Gold bei Anwesenheit von Luft unter den für rasche Lösung günstigsten Bedingungen der Cyanidlösung aussetzen. Ich erfand zu diesem Zwecke einen rotierenden Apparat, der aus drei Paar Rollen bestand und durch ein kleines Pelton-Wasserrad angetrieben wurde. Auf dieses Wasserrad konnten ein Paar $2^1/_2$ Liter-Flaschen, ähnlich denjenigen für Aufbewahrung von Salpetersäure, gelegt und um ihre Längsachsen gedreht werden. Wenn die Anzahl der Umdrehungen der mittleren Achse gezählt war, so war der zurückgelegte Weg bekannt. Diese Vorsichtsmassregel wurde wegen der Unregelmässigkeiten des Motors getroffen.

Normalstreifen von feinem Golde wurden durch wiederholte Fällung mit Schwefelsäure aus einer verdünnten Chloridlösung hergestellt. Diese wurden dünn ausgewalzt und zu einer Normalform von 2 Zoll zu $^1/_4$ Zoll zugeschnitten. Sie wogen gemäss ihrer Dicke von 250 bis 330 mg. Diese Streifen wurden in schwefliger und Salzsäure gekocht, gewaschen und vor dem Gebrauch ausgeglüht. Die erste Reihe von Versuchen wurden mit 2 Litern Lösung und $^1/_2$ Liter Luft bei verschlossenen Flaschen ausgeführt. Die gewogenen Goldstreifen wurden alsdann hinzugefügt und die Flaschen während 24 Stunden in Rotation versetzt. Die Streifen wurden alsdann gewaschen, getrocknet und wiederum gewogen. Die Anzahl der Umdrehungen in den 24 Stunden betrug von 4000 bis 24000, und da der innere Durchmesser der Flaschen $4^1/_2$ Zoll betrug, so war der in dieser Zeit von den Goldstreifen zurückgelegte Weg eine bis 6 Meilen. Es war unmöglich, ein gleichmässiges Rotationsverhältnis zu erlangen, welche Ungleichförmigkeit aus der beständigen Unregelmässigkeit des Wasserzuflusses herrührte. So lange aber, wie die Lösung langsam bewegt wurde, schienen die Veränderungen keinen bemerkenswerten Einfluss auf das Resultat auszuüben.

Tabelle XIII.
Löslichkeit von Gold in Cyanidlösung von verschiedener Stärke.

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Verlust an Gold in 24 Std. mg	Bemerkungen
1	$\frac{M}{\infty} = (H_2O)$	—	24,461	0.01	
2	$\frac{M}{\infty} = (H_2O)$	—	13,595	0.01	Neuer Streifen.
3	$\frac{M}{100,000}$	0.000065	15,403	0.01	
4	$\frac{M}{100,000}$	0.000065	10,344	0.008	$^{24}/_{46}$ von 0,2 Milligrammen, der Verlust in 46 Std.
5	$\frac{M}{60,000}$	0.000109	23,750	—	
6	$\frac{M}{50,000}$	0.00013	14,430	—	
7	$\frac{M}{50,000}$	0.00013	11,315	0.06	
8	$\frac{M}{40,000}$	0.00016	7,920	0.02	
9	$\frac{M}{40,000}$	0.00016	8,490	0.11	
10	$\frac{M}{40,000}$	0.00016	10,180	0.19	
11	$\frac{M}{30,000}$	0.000216	14,850	0.02	
12	$\frac{M}{30,000}$	0.000216	Nicht rotierend.	0.11	
13	$\frac{M}{30,000}$	0.000216	8,030	0.29	

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Verlust an Gold in 24 Std. mg	Bemerkungen
14	$\frac{M}{20{,}000}$	0.000325	6,490	0.20	
15	$\frac{M}{20{,}000}$	0.000325	17,746	0.01	$^{24}/_{45}$ des Verlustes in 45 Std.
16	$\frac{M}{20{,}000}$	0.000325	17,746	0.025	Dasselbe wie oben.
17	$\frac{M}{10{,}000}$	0.00065	9,780	0.08	24 Std. behandelt.
18	$\frac{M}{10{,}000}$	0.00065	9,780	—	Duplikate von No. 17.
	Totalverlust No. 3 bis 18 inklusive			1.133	Durchschnittl. Verlust 0,07 mg.
19	$\frac{M}{4000}$	0.0016	14,423	0.26	Mittl. Verlust 0.17 mg.
20	$\frac{M}{4000}$	0.0016	14,423	0.08	
21	$\frac{M}{2000}$	0.00325	14,423	9.68	
22	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4,260	24.86	Mittel, 23.03 mg.
23	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4,260	21.21	
24	$\frac{M}{500}$	0.013	5,790	81.74	Mittel, 84.60 mg.
25	$\frac{M}{500}$	0.013	5,790	87.48	
26	$\frac{M}{100}$	0.065	5,270	143.64	Mittel, 146.91 mg
27	$\frac{M}{100}$	0.065	5,270	150.18	

Tabelle XIII enthält die Ergebnisse dieser Versuche. Die ersten zwei wurden mit destilliertem Wasser ausgeführt, um festzustellen, ob durch die Erosion irgend welcher Verlust entsteht. Der scheinbare Verlust von 0,01 mg entstand fast genau an der Grenze des Gleichgewichts, schien aber zu zeigen, dass dieser geringe Verlust möglicherweise jener Ursache zuzuschreiben ist. Es muss bemerkt werden, dass bis zu $\frac{M}{2000}$ oder 0,00325 % der Goldverlust fast nur dem Namen nach besteht, denn er betrug niemals mehr als 0,29 mg und oft sogar Null; die Ergebnisse variieren in der unregelmässigsten Weise. No. 18, mit $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 %, gab einen Verlust von Null und No. 20, mit $\frac{M}{4000}$ oder 0,0016 nur 0,08 mg. Man muss annehmen, dass diese geringen Verluste unter $\frac{M}{4000}$ hauptsächlich mechanischen Ursprungs sind. Man bemerkte, dass, während die meisten Flaschen inwendig vollkommen glatt waren, einige kleine scharfe Sandkörner oder Glasspitzen zu enthalten schienen, welche die immer glatte Oberfläche überragten.

In vielen Fällen war es sogar unmöglich, diese zu entdecken, ohne die Flaschen zu zerbrechen. Der Verlust in No. 12, welche nicht rotierte, kann nicht auf diese Ursache zurückgeführt werden. Die Erklärung in diesem Falle, und vielleicht in vielen andern, kann in einer unvollkommenen Mischung der

Lösung zu suchen sein. Die Lösungen wurden dadurch hergestellt, dass zu dem Volumen der starken Lösung derselbe Betrag von destilliertem Wasser hinzugefügt wurde. Im Falle aber die Mischung der Lösungen sich nicht gründlich vollzog, ehe der Goldstreifen hinzugefügt wurde, so würde das Gold in einer Lage der stärkeren Lösung liegen, welche eine geringe Lösungskraft haben kann, bis die Verdunnung durch die Rotation erfolgt. Die Thatsache, dass der mittlere Verlust bis hinauf zu $\frac{M}{10000}$ nur 0,07 mg betragt; dass selbst bei $\frac{M}{10000}$ (ausgenommen No. 18) kein Verlust und in No. 20 ein Verlust von nur 0,08 erhalten wurde, macht es ausserordentlich wahrscheinlich, dass der Lösungsverlust bis zu $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 % absolut Null ist. So viel ist sicher: Diese Versuche zeigen, dass bei allen praktischen Zwecken die Kalium-Cyanidlösung bei einer Stärke von unter 0,001 % zu wirken aufhört.

Bei höheren Stärken finden wir einen plötzlichen Sprung bei $\frac{M}{2000}$; hier ist der Verlust bis zu 9,68 mg gestiegen und vermehrt sich darüber hinaus ausserordentlich rasch; die Streifen in der $\frac{M}{100}$ oder 0,065% Lösung werden in 24 Stunden vollkommen gelöst.

Die nächste Reihe der Versuche sollte die Wirkung eines kleineren Volumens der Cyanidlösung und einer unbeschränkten Luftmenge zeigen. Man wandte dieselben Flaschen wie vorher an; sie enthielten jedoch nur 500 ccm der Lösung und wurden nicht verschlossen, so dass die Luft frei in dieselben eintreten konnte. Die Resultate in Tabelle XIV sind im allgemeinen dieselben wie vorher. Bis zu $\frac{M}{2000}$ tritt kein bemerkenswerter Verlust ein, bei jenem Punkte aber und bei stärkeren Lösungen vermehrt sich der Verlust ausserordentlich schnell, der schliesslich etwas grösser wird als vorher. In den Versuchen No. 4 und 6 wurde die gesamte Lösung filtriert und das gewaschene Filter verascht und gewogen.

Tabelle XIV.
Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid von verschiedener Stärke in 24 Stunden.

No.	Stärke des Cyanids	KCy %	Umdrehungen in 24 Std.	Goldverlust in 24 Std. mg.
1	$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	5110	0.01
2	$\frac{M}{\infty}$ (= H_2O)	—	5110	—
3	$\frac{M}{12,800}$	0.0005	8440	0.43
4	$\frac{M}{12,800}$	0.0005	6600	0.07
5	$\frac{M}{6400}$	0.001	8440	0.19
6	$\frac{M}{6400}$	0.001	6600	0.23
7	$\frac{M}{4000}$	0.0016	6790	0.16
8	$\frac{M}{3200}$	0.002	5450	0.44
9	$\frac{M}{2000}$	0.00325	6790	1.77
10	$\frac{M}{1600}$	0.004	5450	4.29
11	$\frac{M}{800}$	0.008	5540	48.43
12	$\frac{M}{400}$	0.016	5540	74.96
13	$\frac{M}{200}$	0.0325	28,230	150.54
14	$\frac{M}{100}$	0.065	28,230	168.12

In No. 4, wo der Goldverlust 0,07 betrug, wurde keins gefunden. In No. 6 (wo der Verlust 0,23 mg betrug) fand man 0,02 mg von abgeschabtem Gold. Ob der übrige Teil so fein war, dass er durch das Filter hindurchging oder gelöst wurde, bevor die starke Lösung verdunnt wurde, ist ein nicht festzustellender Zufall.

Die nächsten Versuche wurden ohne Bewegung und in folgender Weise ausgeführt: Die Goldstreifen wurden in durchlöcherten Glasröhren unmittelbar unter die Oberfläche der Lösung aufgehängt, so dass, obgleich die Lösung in Ruhe war, eine Zirkulation durch Wärmeleitung möglich war.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Elektrolyse animalischer Gewebe. Bordier und Gilet; Edouard Branly (L'Électrochimie. 1901. 6, 80).

Die Untersuchungen von Bordier und Gilet betreffen gewisse eigentümliche Erscheinungen, die auftreten, wenn man lebendes animalisches Gewebe, z. B. eine Geschwulst eine gewisse Zeit lang der Elektrolyse unterwirft und alsdann den Strom umkehrt. Zum Studium dieser Phänomene wurden anfangs abgestorbene Gewebe benutzt und nacheinander die einpolige und die zweipolige Methode angewandt, wobei Nadeln von verschiedenen Metallen benutzt wurden, sowohl solcher, die nicht durch die Elektrolyse angegriffen werden, als auch solcher, die dabei sich auflösen lassen.

a) Versuche mit Platinnadeln. Es wurde ein Strom von 50 Milliampère während 5 Minuten bezw. eine Elektrizitätsmenge von 15 Coulomb benutzt. Als dann nach Unterbrechung des Stromes die Polarität der Nadeln umgekehrt und der Strom, ohne Aenderung des Widerstandes, von neuem geschlossen wurde, ergab sich jedesmal, dass die Intensität sofort auf 51 bis 52 Milliampère steigt, um fast plötzlich, in 4 bis 5 Sekunden, auf 1 bis 2 Milliampère zu fallen. Gleichzeitig bemerkt man, dass die Gasblasen, die sich während des Durchgangs des ursprünglichen Stromes an den Nadeln bildeten, verschwinden, und an ihrer Stelle sieht man zahlreiche kleine Funken, verbunden mit Rauch, der nach geröstetem Fleisch riecht. Versucht man, die Nadeln abzunehmen, so zeigt es sich, dass sie an dem Gewebe haften, auch kann man vermittelst eines Schnittes durch eine Ebene in Richtung jeder Nadel eine gelbliche Linie nachweisen, welche von einer chronischen Aktionszone umgeben ist, deren Aussehen je nach der Polarität der Nadel verschieden ist (weisslich am positiven, bräunlich am negativen Pol). Die elektromotorische Kraft der durch den ursprünglichen Strom bewirkten Polarisation betrug 0,0294 Volt.

b) Nadeln aus angreifbaren Metallen (Kupfer, Eisen, Zink) ergaben ganz andere Resultate, und zwar verschwindet immer mit der Umkehrung des Stromes die Flüssigkeit, welche sich während des Durchganges des ursprünglichen Stromes um die positive Nadel gebildet hatte. In gewissen Fällen, wo die erste Intensität 35 Milliampère betrug, wurde nach der Umkehrung eine Stromstärke von 36 Milliampère festgestellt, welche auf 11 Milliampère fiel, um alsdann nach einigen Minuten wieder auf 36 Milliampère zu steigen, und in diesen Fällen verschwand die um die positive Nadel gebildete Flüssigkeit nicht vollständig.

Wurde bei den Versuchen mit Platinnadeln nach der Umkehrung des Stromes die positive Nadel mit einem Wassertropfen umgeben, so stieg die Stromstärke sofort wieder, um alsbald wiederum auf 2 Milliampère zu fallen. Aber wenn Wasser in grosserer Menge benutzt wurde, steigt der Strom wieder zu seiner ursprünglichen Stärke auf und verharrt darin. Soll also der Strom nach der Umkehrung keine merkliche Abnahme erleiden, muss ständig ein Elektrolyt vorhanden sein, dessen Menge hinreicht, um das Gewebe zu sättigen.

Im Anschluss hieran giebt Branly an, dass die gleichen Erscheinungen bereits vor einigen Jahren von dem Elektrotherapeutiker Apostoli beobachtet und ihm mitgeteilt wurden. Die Apostoli'sche Versuchsanordnung war folgende:

Zwei Nadeln von Gold oder Platin, die in einem Abstande von ca. 2 cm in ein frisches Fleischstück gesteckt und ungefähr 1 cm tief eingeführt waren, wurden mit den beiden Polen einer Gleichstrombatterie verbunden und der Widerstand so reguliert, dass in dem tierischen Gewebe ein Strom von 50 bis 80 Milliampère zirkulierte, wobei die Stromstärke sehr wenig schwankte. Nach zwei Minuten wurde der Strom durch einen Stromwender plötzlich umgekehrt, wobei die Stromstärke schnell auf einige Milliampère fiel und dabei verblieb. Nach weiteren zwei Minuten wurde die ursprüngliche Stromrichtung wiederhergestellt, die Intensität stieg auf ihren Anfangswert von 50 bis 80 Milliampère und schwankte dann nur wenig. Als nach abermals zwei Minuten der Strom umgekehrt wurde, sank die Stromstärke wieder schnell auf einige Milliampère.

Branly hat die gleiche Erscheinung auch bei klebrigen Elektrolyten in Abwesenheit jedes Gewebes beobachtet, namentlich bei Lösungen von Gummi arabicum.

Bei seinen Untersuchungen nach der einpoligen Methode befand sich die Gummilösung in einer Platinschale, die mit einem Batteriepole leitend verbunden war; die andere Elektrode bildete eine Platinnadel, die ungefähr 1 cm tief in die Lösung tauchte und ebenfalls 1 cm vom Boden der Schale Abstand hatte. Eine Versuchsanordnung war folgende: Die Lösung (120 ccm) enthielt 35 g Gummi. 1. Nadel negativ, Stromstärke anfangs 100 Milliampère (bei 28 Volt), steigt langsam auf 130 und erreicht nach 2 Minuten 145. 2. Der Strom wird nun plötzlich umgekehrt, die Nadel positiv. Die Stromstärke fällt von 145 zunächst langsam, dann schnell in 17 Sekunden auf 2 Milliampère, worauf sie nicht weiter schwankt. 3. Nach abermals zwei Minuten wird der Strom wieder plötzlich umgekehrt, die Nadel negativ, die Stromstärke steigt schnell auf 145, dann langsam auf 158. 4. Nach weiteren zwei Minuten abermalige Umkehrung des Stromes, Nadel positiv, die Intensität fällt in 20 Sekunden auf 2 Milliampère und bleibt dann konstant.

Zu den Versuchen nach der zweipoligen Methode wurde die Gummilösung in ein gläsernes Krystallisiergefäss gegossen, in welches zwei Platinnadeln in gegenseitigem Abstande von 12 mm ungefähr 1 cm tief eintauchten. Es

musste dabei unter genaueren Konzentrations- und Spannungsverhältnissen gearbeitet werden, auch war es vorteilhaft, zur Erhöhung des Leitungsvermögens der Lösung etwas Seesalz beizufügen. Zweckmässig ist folgende Anordnung: Gummilösung mit 40 g Gummi arabicum auf 720 ccm Lösung und 1 g Seesalz. 1. Stromstärke anfangs 128 Milliampère (bei 22 Volt), steigt langsam auf 132. 2. Nach zwei Minuten plötzliche Umkehrung des Stromes Intensität fällt in 10 Sekunden auf 2 Milliampère, schwankt dann von 2 bis 5 Milliampère. 3. Nach zwei Minuten abermalige plötzliche Umkehrung des Stromes, Intensität steigt schnell auf 60, fällt auf 20, steigt in Schwankungen bis 110, bleibt dann konstant. 4. Nach ferneren zwei Minuten abermals plötzliche Umkehrung. Abfall auf 3 Milliampère, ohne Schwankungen.

Nach dem Stromdurchgang während zwei Minuten sind die beiden Nadeln an den vom Gummi benetzten Teilen mit einer klebrigen und schäumenden Hülle umgeben. Taucht man die beiden Nadeln in reines Wasser, verliert die negative ihre Hülle ganz schnell, z. B. in 30 Sekunden, während die positive, besonders an der Spitze, viel länger von einem dicht haftenden Cylinder aus Gasblasen und flüssigem Gummi umgeben bleibt, und die Gasblasen häufig mehr als 5 Minuten brauchen, um sich vollständig loszutrennen. Die Eigentümlichkeiten der positiven Hülle, ihre Entstehung und ihr Verschwinden an der einen und dann an der anderen Elektrode machen die vorbeschriebenen Erscheinungen und die noch komplizierteren, welche sich bei längerer Durchgangsdauer des Stromes ergeben, genügend verständlich. R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Elektrischer Schmelzofen mit rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderständen. — Otto Vogel in Berlin. — D. R. P. 120831.

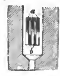


Fig. 117.

Die rostartig angeordneten band- oder stabförmigen Erhitzungswiderstände liegen in mehreren Lagen derartig über einander, dass zwischen zwei Widerstandsstäben *a* der oberen Lage ein solcher *b* der unteren Lage sich befindet. Die Anordnung ermöglicht es, dass zwischen den oberen Widerständen *a* herabfallendes, ungeschmolzen gebliebenes Gut zwischen den unteren *b* zum Schmelzen gebracht wird.

Maschine zum Füllen der Sammelelektroden mit wirksamer Masse. — A. Franke in Berlin. — D. R. P. 120505.

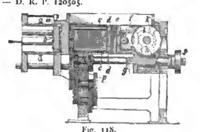


Fig. 118.

In dem Behälter *a* befindet sich die wirksame Masse, die von dem Kolben *b* zunächst zusammengedrückt und sodann in die vor dem Behälter *a* angebrachte Elektrodenplatte gepresst wird. Der Kolben ist mit seinen Kolbenstangen *c* an den Schlitten *d* befestigt, dessen Seitenwände *e* mit ovalen Ausschnitten *f* versehen sind, in denen sich die Exzenter *m* bewegen. Letztere werden von der Hauptwelle *g* aus durch das Zahngetriebe *h, i, k, l* angetrieben und bewegen den Schlitten vorwärts, wenn die wirksame Masse in die Elektrodenplatte durch den Kolben *b* eingepresst werden soll. Ferner sind an dem Schlitten *d* Zahnstangen *n* angebracht, welche durch das Zahngetriebe *o, p* vorwärts bewegt werden. Hierdurch wird der Schlitten *d* und mit diesem der Kolben *b* vorwärts bewegt, um die im Behälter *a* befindliche Masse vor ihrem Einpressen in die Elektrodenplatte zusammenzudrücken.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden, bei denen die wirksame Masse sich im flüssig plastischen Zustande befindet. — Edouard Perrot in Nantua, Frankreich. — D. R. P. 120926.

Das die Elektrode bildende poröse Gefäss wird mit einem Stromleiter versehen und mit der pulverförmigen wirksamen Masse so weit gefüllt, dass nur ein kleiner Raum für die Ausdehnung der wirksamen Masse frei bleibt. Sodann wird das Gefäss fest verschlossen und vor der Ingebrauchnahme in ein leicht angesäuertes Wasserbad einige Stunden lang eingesetzt, bis die Durchtränkung stattgefunden und eine flüssig plastische Masse erhalten ist. Letztere steht unter einem gewissen Druck in dem Behälter, wodurch ein inniges Anpressen der beweglichen Masseteilchen an die von ihnen umgebene Leiterstange erzielt werden soll.

Verfahren zur Umwandlung von Kohlensäure in Kohlenoxyd auf elektrischem Wege. — W. Engels in Essen a. Ruhr. — D. R. P. 121221.

Das Verfahren besteht darin, dass Kohlensäure oder Kohlensäure haltige Gase in geschlossenen Leitungen über elektrisch glühend gemachte Kohle geleitet werden.

Elektrischer Sammler mit dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 121340.

Die dicht über einander liegenden, durch poröse Isolationsplatten von einander getrennten Elektroden bilden einen Elektrodenstapel, der von hohlen Zylindern oder Prismen aus Holzkohle von einem Ende zum andern durchzogen wird. Durch diese hindurch gelangt der Elektrolyt zu den einzelnen Elektroden. Ebenso können die sich etwa in dem Elektrodenstapel bildenden Gase durch die Holzkohlenzylinder leicht nach aussen gelangen.

Maschine zum Walzen gerippter Elektrodenplatten. Charles Albert Gould in Portchester, Westchester, New-York, V. St. A. D. R. P. 121457

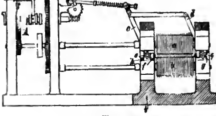


Fig. 119.

Die Walzen *a* und *b* werden, zwecks Herstellung einer mittleren Kernwand in der zu walzenden Platte durch ein elastisch mit der Arbeitsvorrichtung *A* der Maschine verbundenes Gelenkparallelogramm *c* und *d* mittels Zahnräder *e* und Zahnstangen *f* und *g* entsprechend der fortschreitenden Pressarbeit vertikal und unter Wahrung der parallelen Lage einander genähert und von einander entfernt. Die grösstmögliche Annäherung der Walzen *a* und *b* wird hierbei durch Anschläge *h* am Lagerrahmen *i* begrenzt.

Apparat zur Elektrolyse von Flüssigkeiten, insbesondere zur Herstellung von Bleichflüssigkeit. — Paul Schoop in Zürich. — D. R. P. 121525.

Der Apparat ist dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden in parallel und nahe bei einander liegenden, schmalen, langgestreckten Rinnen aus nicht leitendem und widerstandsfähigem Material (Ebonit, Glas u. s. w.) angeordnet sind, zum Zweck, den an dem einen Ende kontinuierlich zufliessenden Elektrolyten in Form von Flüssigkeitsfäden der Elektrolyse zu unterwerfen.

Verfahren zur Herstellung von Sammlerelektroden. — Martin Hirschlaff und Johann Mücke in Berlin. D. R. P. 121527.

Metallplatten beliebiger Grösse werden in einzelne Streifen derart geschnitten, dass die letzteren unter einander und mit der Ableitungsfahne der Elektrode durch ein nicht eingeschnittenes Stück der Metallplatte in leitender Verbindung stehen.

Verfahren zum Entfetten von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege. — Carl Pataky in Berlin. — D. R. P. 121674.

Die Entfettung erfolgt unter Benutzung solcher Elektrolyte, deren basischer Bestandteil bei der Zersetzung des Elektrolyten das Fett der die Kathode bildenden Metallgegenstände verseift. Insbesondere werden als Elektrolyt solche Metallsalzlösungen, wie z. B. Kaliumkarbonat, verwendet, bei deren Zersetzung keine übelriechenden oder gefährlichen Gase gebildet werden.

Verfahren zur Reduktion von Azokörpern. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 121835. Zusatz zum Patente 116942.

Es gelingt, Azokörper in die entsprechenden Amine überzuführen, wenn man dieselben bei Gegenwart einer Zinnkathode oder bei Anwesenheit von Zinn im Elektrolyten mit Hülfe einer indifferenten Kathode in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zersetzungszelle, in welcher sie sich in Salzsäure gelöst oder suspendiert befinden, den Einwirkungen des elektrischen Stromes aussetzt.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — D. R. P. 121899.

Nitrokörper lassen sich auf elektrolytischem Wege in glatter Weise in Azo- und Hydrazoverbindungen überführen, wenn man sich als Kathodenlauge einer alkalischen Lösung irgend eines Metalles, wie Zink, Zinn, Blei etc., welcher der zu reduzierende Nitrokörper zugesetzt wird, bedient. Als Kathode kann man entweder dasjenige Metall, dessen alkalische Lösung den Elektrolyten bildet, verwenden, oder auch Eisen, Nickel Platin etc. Die Anode, durch ein Diaphragma von der Kathode getrennt, besteht aus Kohle, Platin etc.

Elektrolytischer Stromrichtungswähler oder Kondensator. — Albert Nodon in Paris. — D. R. P. 121812.

Als Elektrolyt findet eine phosphorsaure Lösung Verwendung, mit oder ohne Zusatz von Ammoniak. Die Anode besteht aus einer Zinkaluminiumlegierung, die Kathode aus hartem Graphit. Die so zusammengesetzte Zelle soll infolge der Widerstandsfähigkeit der Elektroden gegen die phosphorsaure Lösung eine grosse Lebensdauer besitzen und sich durch geringes Gewicht und Billigkeit auszeichnen.

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hyrdrazoverbindungen. — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. — D. R. P. 121900.

Die elektrolytische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen wird ausgeführt, indem man aromatische Nitrokörper in wässerig alkalischer Suspension bei Verwendung von solchen Kathodenmetallen, deren Oxyde in Alkali löslich sind, der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft. Das Aetzalkali lässt sich auch durch alle diejenigen Alkaliverbindungen ersetzen, aus denen durch den elektrischen Strom an der negativen Elektrode Aetzalkali entsteht.

ALLGEMEINES.

Die Wasserkräfte im Oktober 1901. Im Oktober pflegt sich die Abnahme der Wasserläufe überhaupt und auch in bestimmten Fällen, wenn z. B. auf grösseren Regen hin die Durchflussmengen stark erhöht sind und darauf wieder zurückgehen, gegen die Vormonate mehr und mehr zu verlangsamen. Das Be-

harrungsvermögen der bedingenden Ursachen des Zuflusses gewinnt an Bedeutung. Die Mittelwerte bestimmter Perioden des Oktober zeigen nicht mehr so grosse Differenzen wie im September, und auch längere Zeiträume desselben Wettercharakters, wie z. B. von Trockenheit, weisen erst hart gegen ihren Schluss hin eine nennenswerte Wirkung auf. Andererseits genügen schon kleinere Regenfälle, um den Zufluss emporzuschnellen, da der fehlende Pflanzenwuchs auf den Feldern den Niederschlag ungehinderter als in den Vormonaten abfliessen lässt und die schwächere Verdunstung das in den Boden eingedrungene Wasser länger als in den Vormonaten zur Speisung der Quellen konserviert.

Diese Erscheinungen — stärkere Wirkung der Niederschläge und verlangsamte Abnahme des Zuflusses — bedingen für Oktober einen höheren mittleren Wasserstand als unter sonst gleichen Verhältnissen für die Vormonate. Dadurch wird die Leistung der Wasserkräfte im Oktober gegen September wieder gesteigert und giebt zur Vermehrung des Angebots, zum Preisdruck und zur Erschwerung der geschäftlichen Verhältnisse durch Konkurrenzvergrösserung Anlass, während ein entsprechend gesteigerter Konsum für den Winterbedarf nicht in Aussicht steht.

Legt man die vorbezeichnete Charakteristik der Oktober-Wasserkräfte als normale unter, dann verlief der verflossene Oktober ziemlich auf der Durchschnittslinie. Im Anfange, besonders im 2. und 3. Tagfünft des Monats, erhöhten starke, unter heftigen Stürmen gefallene Regen den aus September überkommenen niedrigen Wasserstand sehr schnell. In der Folgezeit, wo die Niederschläge nur sporadisch in Deutschland auftreten, flachten sodann die Zuflussmengen erst vom Beginn des letzten Monatsdrittels an, wieder ab, aber auch nur so langsam, dass am Schlusse des Oktober überall die Durchflussmengen noch weit über dem Stande zu Monatsanfang blieben und vielerorts auch nicht mehr unter das Monatsmittel sanken. Diesbezügliche Entwicklung der Durchflussmengen wurde bei den meisten Wasserkräften Deutschlands beobachtet, und nur lokale Eigentümlichkeiten bedingten hierin eine Abweichung. So wurden am Rhein bei Rheinfelden beobachtet am 2. Oktober 410 cbm, am 10. dagegen 840 cbm und am 26. wieder 630 cbm. Die Ausnutzung des Zuflusses geschah bei 3¹/₂ m Druckhöhe seitens der Kraftübertragungswerke zu 31⁰/₀ mit Erzeugung von ca. 15000 HP. Die Ill bei Strassburg führte am 2., 11. und 27. bezw. 21 cbm, 79 cbm und 48 cbm, von denen im letzten Monatsdrittel von den dortigen Werken 64⁰/₀ verwertet wurden. Die Nahe führte bei Kirn am 4., 10. und 30. bezw. 11, 48 und 33 cbm und liess ebenfalls die in ihrem Rayon befindlichen Werke stark erhöhte Produktion erzielen. Im rheinisch-westfälischen Industriebezirk erhielten die daselbst angesiedelten Eisenwerke durch die Ruhr, Lenne und Volme gesteigerte Produktionsmöglichkeit; es wurden an der Ruhr bei Neheim am 4. nur 17 cbm, am 12. dagegen 76 cbm und am 28. noch 61 cbm gemessen, die übrigen beiden Flussläufe schwankten in gleicher Weise. Bis zur Elbe fortschreitend, bestand dasselbe Verhältnis, das auch noch im Königreich Sachsen ähnlich war und sich in Bayern ganz dem Westen anschloss. Der übrige ostelbische Teil Deutschlands wich etwas von der vorgezeichneten Gestaltung und Ausnutzung der Wasserkräfte ab, es war hier den Zufluss gleichmässiger; er war bereits zu Monatsanfang durch hart am Septemberschlusse mehrfach niedergegangene Gewitterregen gesteigert, wurde aber auch im 2. und 3. Tagfünft nicht so hoch wie im Westen und steigerte sich im letzten Monatsdrittel wieder vielfach, als in den östlichen Gebieten relativ stärkere Niederschläge fielen. Wassermangel trat deshalb im Osten im Oktober nicht auf, und wenn auch nicht ein so grosser Teil des Zuflusses wie im Westen unbenutzt gelassen werden konnte, so kennzeichneten trotzdem die vielfach zu einem kleinen Teile überschüssigen Wassermengen auch für diese Gebiete eine ausreichende Speisung der Wasserkräfte durch den Zufluss.

Wie bereits eingangs erwähnt, wird die Produktion der Industrie im Oktober gegenüber den Vormonaten gesteigert. Im verflossenen Oktober war dieses nun in erhöhtem Masse der Fall und zwar hauptsächlich deshalb, weil infolge der ungünstigen Gesamtlage auf eine Verminderung der Produktionskosten hingearbeitet wird und sich diese durch Benutzung der wohlfeileren Wasserkraft gegenüber Dampf sehr leicht erreichen lässt. Da in den Bezirken mit Stauweihern auch diese durch die überschüssigen Wassermengen des Oktoberzuflusses zum grössten Teile schon gefüllt sind, so ist eine Benutzung der Wasserkräfte in benötigter Ausdehnung auch für die nächste Zeit gesichert.

Um zum Schluss noch eine Vorstellung über die Wasserverhältnisse des letzten Oktober im Vergleich zu den Vormonaten und -Jahren zu erhalten, seien hierunter die zu Duderstadt an der Halde gemachten Beobachtungen aufgeführt:

Monat	Niederschlags-Höhe in mm	Wasserstand in cm					Sekundliche Wassermenge in Litern	Erdgehalt des Wassers	
		mittlerer	Maximum		Minimum			Tage mit … Wasser	
			Höhe	am	Höhe	am		rotem	klarem
Januar 1901	49	19,5	25	27.	16	19.	137	12	19
Februar „	39	19,1	25	28.	15	23.	134	6	22
März „	34	22,8	25	1.	21	25.	152	13	18
April „	85	21,9	24	16.	20	27.	147	13	17
Mai „	28	20,0	22	11.	18	25.	141	4	27
Juni „	59	18,1	23	10.	15	30.	130	14	16
Juli „	113	16,7	24	24.	13	19.	121	16	15
August „	33	13,6	17	2.	12	25.	104	1	30
September „	83	15,2	21	14.	11	8.	111	10	20
Oktober „	63	16,4	20	9.	11	4.	120	9	22
„ 1900	118	17,0	22	29.	13	9.	123	22	9
„ 1899	12	13,8	17	1.	12	30.	105	3	28
„ 1898	53	13,2	16	18.	11	10.	103	7	24
„ 1897	23	13,8	15	20.	13	31.	105	3	28

Der Oktober ist danach im Mittelwert gegen September etwas gesteigert. Von den Vorjahren übertrifft ihn nur der Oktober 1900, der infolge stärkerer Niederschläge noch etwas wasserreicher war. In den Jahren 1897—1899, die sämtlich in die industrielle »Hochkonjunktur« fielen, herrschte dagegen ausgesprochener Wassermangel. L. Koch.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Neuburger, Dr. A., Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker für das Jahr 1902. Mit einer Beilage. 6. Jahrgang. Berlin 1902. M. Krayn's Verlag. Preis 4 M.

Der Kalender liegt nunmehr im 6. Jahrgang vor, gewiss ein Zeichen, dass er sich in Fachkreisen gut und als unentbehrliches Handbuch einzuführen wusste. Die neue Auflage wurde gegen die vorhergehende wiederum vergrössert und erweitert. Bei ihrer Bearbeitung

wurde sowohl die Litteratur des Inlandes wie die des Auslandes in eingehender Weise berücksichtigt, und eine ganze Anzahl von Kapiteln wurden in ihrem Umfange bedeutend erweitert. In dieser Hinsicht sind in erster Linie die Kapitel »Elemente« und »Akkumulatoren« zu nennen, auf die der Aufschwung der Automobilen-Industrie anregend und fördernd gewirkt hat. Auch das Kapitel über Löslichkeit erhielt Einfügungen, die sich in erster Hinsicht für die elektrolytische Alkali-Industrie als nützlich erweisen dürften, ebenso wie die neue Tabelle am Schlusse des Kapitels über »Technische Elektrolyse«.

Von den sonst noch erweiterten Abschnitten seien erwähnt: »Galvanoplastik und Galvanostegie«, »Maschinen«, »Quantitative Elektrolyse auf elektrochemischem Wege«, »Stromerzeugung«, »Gesetze und Verordnungen« u. s. w.

Um den Kalender auch weiteren Kreisen zugänglich zu machen, hat die Verlagsbuchhandlung in dankenswerter Weise den Preis für diese Auflage auf M. 4,— festgesetzt. Wir hoffen, dass der Kalender auch in dieser neuen Auflage sich den Beifall der Fachgenossen erringen möge!

Arldt, C., Oberingenieur. **Elektrische Kraftübertragung und Kraftverteilung.** Nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft. Berlin 1901. 3. vervollständigte Auflage. Verlag von Julius Springer. Preis 4 M.

Das zuerst im Jahre 1894 herausgegebene Werk »Elektrische Kraftübertragung und Kraftverteilung« nach Ausführungen durch die Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft Berlin, bearbeitet von Oberingenieur C. Arldt, liegt nunmehr in dritter, wesentlich vervollständigter Auflage vor. Die gute Aufnahme, welche das Buch bisher immer gefunden hat, lässt auch das Gleiche für diese neueste Ausgabe erwarten, zumal der Charakter des Ganzen unverändert beibehalten ist, der Inhalt dagegen in wesentlicher Weise nach dem neuesten Stande der Elektrotechnik, insbesondere bezüglich des Wechselstromes, erweitert worden ist.

Das Werk hat einen doppelten Zweck, einen allgemeineren und einen besonderen. Zunächst soll es dem auf dem Gebiete des allgemeinen Maschinenbaues, des Berg- und Hüttenwesens etc. sich bewegenden Techniker das Verständnis der Vorgänge bei elektrischen Kraftübertragungen und Kraftverteilungen erleichtern. Weiterhin soll es eine Anweisung geben über die Verwendung der diesbezüglichen Maschinen und Apparate der A. E. G.

Hierfür ist das Buch in sechs Abschnitte eingeteilt. Der erste Abschnitt beschäftigt sich mit dem Wesen der elektrischen Kraftübertragung. Der zweite Teil bespricht die Arten der Kraftübertragung, insbesondere den Vergleich zwischen elektrischen und mechanischen Uebertragungen. Der dritte Abschnitt zeigt den Elektromotor als Antriebsmittel. Der vierte Abschnitt giebt eine umfangreiche Zusammenstellung elektrisch betriebener Maschinen, als z. B. Ventilatoren, Pumpen, Aufzüge, Krane, Werkzeugmaschinen, Maschinen für Webereien, Spinnereien, Buchdruckereien, für Berg- und Hüttenwesen etc. etc. Abschnitt fünf umfasst eine Zusammenstellung verschiedener Maschinentabellen. Es sind dies einerseits Tabellen über Leistungen, Gewichte, Preise und Abmessungen von A. E. G.-Dynamos und Elektromotoren, andererseits einige annähernde Angaben über Preise und Hauptabmessungen elektrischer Primärstationen bis 100 bezw. 1000 Kilowatt. Im sechsten Abschnitt schliesslich sind als Anhang eine Anzahl Fragebogen betr. elektrische Antriebe, ferner eine kurze Zusammenstellung elektrotechnischer Masseinheiten und ein alphabetisches Sachregister untergebracht.

Das Buch enthält sonach eine grosse Anzahl der wesentlichsten Angaben über die Elektrotechnik, wie sie der Maschineningenieur gebraucht, und dürfte ihm insbesondere die rückhaltslos dargebotene Aufklärung aus den praktischen Erfahrungen der A. E. G. einen besonderen Wert verleihen.

Hammerschmidt, Dr. Richard. Zur Umrechnung des aus Calcium-Carbid entwickelten Roh-Acetylens auf die für Handelsware geltenden Normalien. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marhold. Preis 0,40 M.

Frölich, Dr. O. Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calcium-Carbid. Halle a. S. 1901. Verlag von Carl Marhold. Preis 1,50 M.

Klasen, Ludwig, Ingenieur. **Die Entwicklung der Elektrotechnik in ihrer gegenwärtigen Ausgestaltung.** Für angehende Elektrotechniker und jedermann, der sich einen klaren Einblick in die gegenwärtige Gestaltung der Starkstrom-Elektrotechnik verschaffen will. Mit 62 in den Text gedruckten Abbildungen. Wien. Verlag von Spielhagen & Schurich, Kumpfgasse 7. Preis 1,60 M.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repertorium. 39. Jahrg. 1900, 2. Halbjahr, 2. Hälfte. Berlin 1901. R. Guertners Verlagsbuchhandlung, Hermann Heyfelder. Mit in den Text gedruckten Illustrationen.

In diesem Werke findet der Interessent einen übersichtlichen Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen aus dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur.

GESCHÄFTLICHES.

Die neuen R. Wolf'schen **Patent-Heissdampf-Compound-Lokomobilen** der Firma R. Wolf, Maschinenfabrik und Kesselschmiede, Magdeburg-Buckau, eignen sich infolge ihrer vorzüglichen Regulierung und der dadurch bedingten Gleichmässigkeit des Ganges besonders zum Antrieb von Dynamomaschinen. Der Dampfkessel ist nach der bewährten Originalkonstruktion von R. Wolf mit ausziehbarem Röhrensystem gebaut.

Der spiralförmig gewundene Ueberhitzer nach D. R. P. No. 98980 besteht aus starkwandigen schmiedeeisernen Röhren. Die in der Richtung nach der Rohrwand liegende erste Spirale bewirkt ausser der Ueberhitzung auch eine gleichmässige Verteilung der Feuergase innerhalb der Ueberhitzerbuchse.

Durch die Lagerung des Ueberhitzers hinter den Siederöhren des Kessels wird verhütet, dass die Feuergase den Ueberhitzer mit einer ihm schädlich werdenden, zu hohen Temperatur erreichen; der grösste Teil der in den Feuergasen vorhandenen Wärme wird vielmehr für die Dampferzeugung im Kessel verbraucht, und wenn die Feuergase in den Ueberhitzer eintreten, sind sie bereits soweit abgekühlt, dass eine die Haltbarkeit des Ueberhitzers gefährdende Erwärmung desselben ausgeschlossen ist.

Die eigenartige Konstruktion der Ueberhitzerbuchse und des Ueberhitzers bietet zusammen mit der vorerwähnten Lage des letzteren gegenüber allen bisher bekannten Ueberhitzer-Anordnungen den wesentlichen

Vorteil, dass zur Regulierung der Dampfüberhitzung keinerlei Klappen für den Ein- und Austritt der Feuergase erforderlich sind. Die Bedienung der Feuerung ist hierdurch wesentlich vereinfacht, und der Heizer hat nur nötig, das Feuer dem Dampfverbrauch der Maschine anzupassen und wie bei jedem anderen, nicht mit Ueberhitzer ausgestatteten Kessel darauf zu achten, dass das Manometer die vorgeschriebene Dampfspannung anzeigt; alle sonstigen Manipulationen, welche bei anderen Anlagen vom Heizer ausgeführt werden müssen, um die Ueberhitzung zu regulieren, den überhitzten Dampf mit dem Kesseldampf zu mischen u. s. w., fallen fort.

Die Ueberhitzerbuchse ist durch eine Platte geschlossen, welche nicht verschliessbare, einseitig angebrachte Austrittsöffnungen besitzt. Letztere, sowie die vor der Rohrwand befindliche erste Verteilungsspirale des Ueberhitzers bewirken, dass die Heizgase gleichmässig durch die ganze Ueberhitzerbuchse geführt werden und eine wirkungsvolle Ueberhitzung des die Heizschlange durchströmenden Dampfes erzielt wird.

Die vorzüglich wirkende Auslassvorrichtung kann vor, während und nach dem Betriebe benutzt werden, sobald Dampfdruck im Kessel vorhanden ist.

Die aus dichtem Qualitätsguss hergestellten Dampfcylinder sind in dem Dom des Kessels gelagert und stehen mittelst zweier schmiedeeiserner Rohrleitungen, welche durch den Dampfraum des Kessels geführt sind, mit dem Ueberhitzer in Verbindung. Durch die eine Rohrleitung gelangt der Dampf aus dem Dampfdom auf dem kürzesten Wege und ohne Abkühlungsverluste nach dem Ueberhitzer. Nachdem er hier den Ueberhitzungsprozess durchgemacht hat, wird der Dampf durch das zweite Rohr in den Dampfcylinder zurückgeleitet. Der Domcylinder, welcher auf den Kessel genietet ist, ist ebenso wie der Kessel durch einen Mantel aus Isoliermaterial und Blech gegen Wärmeverluste geschützt.

Alle Teile der Maschine sind äusserst kräftig gehalten und aus den allerbesten, zweckentsprechendsten Materialien hergestellt. Die Kurbelwelle, die Pleuel- und Schieberstangen, Zapfen u. s. w. bestehen aus geschmiedetem Stahl.

Wir machen unsere Leser auf diese neue Maschinen zum Antrieb von Dynamos besonders aufmerksam; die Fabrik dient Interessenten gern mit näheren Angaben.

Verein zur Prüfung und Ueberwachung elektrischer Anlagen, Sitz in Berlin. Die Gründung dieses Vereins entsprach einem vielseitigen Bedürfnisse seitens der Besitzer elektrischer Anlagen, da in vielen Fällen die mangelhafte Instandhaltung und Anordnung einer elektrischen Anlage sowie das falsche Anzeigen der Zählapparate die Ursache grosser Verluste für die Besitzer gewesen sind. Diesen Umständen Rechnung tragend, ist der Verein gegründet worden, mit dem Hauptzweck, die Mitglieder durch eine Prüfung und Ueberwachung ihrer Anlagen und Elektricitätszähler, sowie durch eine Prüfung der Projekte für neue Anlagen und durch Beratung in elektrotechnischen Fragen jeder Art zu unterstützen.

Die Geschäftsstelle des Vereins befindet sich Berlin NW. 52, Calvinstrasse 14, und versendet Satzungen u. s. w. umsonst und postfrei.

Die von den den Herren Dr. Ewald Sauer und Dr. Heinrich Göckel vor kurzem eröffnete **Prüfungsanstalt für Apparate und Reagentien, Berlin W, Wilhelmstrasse 49,** erweckt in den beteiligten Kreisen das grösste Interesse und lenkt durch ihr interessantes Arbeitsprogramm die Aufmerksamkeit der Chemikar und Techniker auf ein Gebiet, welches die Basis genauer Messungen und Analysen bildet, jedoch bisher in zahlreichen Fällen nicht mit der nötigen Sorgfalt behandelt worden ist. Die Idee obiger Herren, die verschiedenartigsten Instrumente des Chemikers etc. wie Aräometer, Pyknometer, Volumenometer, Apparate zur Volumenmessung von Flüssigkeiten und Gasen — letztere unter Berücksichtigung der Moniscoskorrektion für eine bestimmte Sperrflüssigkeit korrigiert — nicht nur genau zu prüfen, sondern auf denselben vor allem auch das angewandte Justierungssystem durch geeignete Bezeichnungen zum Ausdruck zu bringen, muss als eine sehr glückliche und zeitgemässe bezeichnet werden; wird doch so den Wünschen der verschiedenen wissenschaftlichen und technischen Spezialgebiete des In- und Auslandes in allgemein verständlicher Weise Rechnung getragen. Es wird unsere Leser interessieren, dass das Institut nicht nur Auskunft in apparatentechnischen Fragen giebt und eingesandte Instrumente prüft, sondern auch geprüfte und genau definierte Instrumente in den Verkehr bringt.

Die **Asbest- und Gummiwerke Alfred Calmon A.-G.,** Hamburg, übermitteln uns freundlichst das nachfolgende Prüfungs-Ergebnis der Königlichen mechanisch-technischen Versuchsanstalt zu Charlottenburg über Untersuchungen von Calmon's Asbestschiefer auf Feuersicherheit (Auszug aus dem amtlichen Protokoll vom 20. September 1901).

Versuchsausführung. Innerhalb des durch Feuer zu beanspruchenden Raumes waren zur Ermittelung der erreichten Wärmegrade 12 Chamotteschälchen angebracht, in denen sich Metalllegierungen von verschiedenem Schmelzpunkt befanden. Zum gleichen Zweck waren diverse Thermoelemente eingeführt. Zwei an der dem direkt angrenzenden Beobachtungsraum zugekehrten Seite der Mittelwand befestigte Thermometer dienten zur Feststellung der Erwärmung der Wand.

Im Brandraum wurden 8 cbm einmal geschnittenes, einmal gespaltenes Kiefernkloben holz aufgeschichtet, mit Petroleum begossen und am 13. September 1901, nachmittags 5 Uhr, entflammt. Um 5 Uhr 52 Minuten wurde das Feuer mit starkem Wasserstrahl gelöscht.

Versuchsergebnisse. Nach etwa einer halben Stunde Brennzeit, während welcher das Aeussere des Häuschens keine Veränderung aufwies und die Wärme etwa 700° C. erreichte, begann der innere Thürbelag abzublättern und der die Asbestplatten tragende Holzrahmen der Thür zu brennen. Nach 40 Minuten löste sich die innere Dachbekleidung, da die Schrauben nachgaben; die Asbestplatten fielen in das Feuer, und die Flammen zerstörten die Holzkonstruktion des Daches, so dass dieses nach weiteren 10 Minuten zum grössten Teil mit dem Schornstein herabstürzte. Die abgefallenen Asbestplatten hatten ihren Zusammenhang bewahrt und anscheinend noch dieselbe Festigkeit wie vor dem Versuch. Nach dem Verlauf von 52 Minuten wurden die Flammen gelöscht und die Asbestwände mit starkem Wasserstrahl soweit gekühlt, dass man den Brandraum betreten konnte. Die 13 mm und 9 mm dicken Wandplatten waren haften geblieben und im Aussehen unverändert. Die Deckleisten waren an den Schraubenlöchern gerissen und zum Teil abgefallen, so dass die Holzteile vom Feuer angegriffen wurden.

Die Ablesungen am Galvanometer ergaben als höchste Wärme: 1050, 900, 1070, im Mittel 1007° C.

Noch dem Verhalten der in den Chamotteschälchen befindlichen Legierungen liessen sich folgende Wärmegrade ermitteln: über 1020 bezw. über 1100, 900, 900, 1020, 1020, 1100, 1100, 1020° C.

Aus der Zwischenwand im Beobachtungsraum wurde als höchste Wärme 125° C. gemessen.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patente.

Kl. 21 h. M. 18361. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. — Fausto Morani, Rom, Piazza S. Silvestro 92.

Kl. 48a. G. 15489. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. — Gerhardi & Co, Lüdenscheid.

Kl. 21 b. G. 14536. Sammlerelektrode, deren aus gelochtem Metallblech hergestellter Masseträger die wirksame Masse kastenartig umschliesst. — Johann Garassinu, Turin.

Kl. 21 g. S. 14435. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 107470. — Siemens & Halske A. G., Berlin.

Kl. 12i. C. 9728. Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Calciumcarbid; Zus. z. Pat. 108074. — Kontinentale Huchofengas-Gesellschaft m. b. H., Dortmund.

Kl. 12n. P. 11731. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Kupfersulfat und anderen Metallsulfaten unter gleichzeitiger Gewinnung von kaustischem Alkali — Hippolyte Pallas, Felix Cutta und Adolf Gonin, Marseille, Frankr.

Kl. 12i. S. 13992. Verfahren und Apparat zur Darstellung hochozonisierter Luft. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 h. C. 9692. Elektrischer, durch Lichtbogenbestrahlung betriebener Ofen in Gestalt einer um ihre Schwingungszapfen drehbaren, geschlossenen Birne. — Ramon Chavarria-Contardo, Sèvres.

Kl. 21 g. S. 14903. Elektrolyt für Aluminium-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21 b. G. 15110. Verfahren zur Herstellung von Nickeloxydelektroden. — Dr. Rudolf Gahl, Hagen i. Westf.

Kl. 21 b. S. 13502. Elektrische Sammler mit zweizölligem, aus Metall bestehendem Sammlergefäss, dessen Seitenwände und Zwischenwand als Masseträger verwendet werden. — Josef Skwirsky, Warschau.

Kl. 21 g. W. 17431. Elektrischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 120340. — Dr. Arthur Wehnelt, Charlottenburg.

Erteilungen.

Kl. 12 h. 124404. Elektrode für elektrolytische Zersetzungsapparate. — H. Carmichael, Boston.

Kl. 21 f. 124262. Verfahren zum Einschmelzen der Glühlampenzuführungsdrähte aus Eisennickellegierungen. — Société Anonyme de Commentry-Fourchambault et Decazeville, Paris.

Kl. 21 f. 124263. Verfahren zur Zündung von Glühkörpern aus Leitern zweiter Klasse in Wechselstrom-Dreileiteranlagen. — Zus. z. Patent 120746. C. Raab, Kaiserslautern.

Kl. 21 b. 124515. Sammlerelektrode. — C. Bruno, Rom.

Kl. 21 b. 124517. Zweipolige Sammlerelektrode. — S. L. Wiegand, Philadelphia.

Kl. 21 b. 124517. Verfahren zur Herstellung einer die Elektrodenplatten vollständig umschliessenden Celluloidhülle. — Baron H. T. d'Arnould, Paris.

Kl. 21 b. 124518. Negative Polelektrode für Zinksammler; Zus. z. Pat. 96082. — L. Bumel u. Bisson, Bergès & Co., Paris.

Kl. 21 c. 124647. Verfahren zur Ladung einer Sammlerbatterie ohne Zusatzmaschine. — C. Cisneros und A. Micka, Madrid.

Kl. 40a. 124622. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von Zink. — Dr. G. Eschelmann, St. Petersburg.

Kl. 48a. 124529. Vorrichtung zum Nachbilden von Reliefs und ähnlichen Formen in Metall auf elektrolytischem Wege; Zus. z. Patent 95081. — Elektrogravüre, Ges. m. b. H., Leipzig-Sellerhausen.

Kl. 48a. 124530. Verfahren zur Herstellung harter Niederschläge aus magnetisch erregbaren Metallen auf galvanoplastischem Wege. — F. Walluch, Berlin, Köpenickerstrasse 55.

Kl. 21 b. 124785. Positive Polelektrode für galvanische Elemente. — V. Ludwigsen, Kopenhagen.

Kl. 21 b. 124786. Sammlerelektrode, welche aus kleinen, streifenartigen Teilelektroden besteht. — V. Jeanty, Paris.

Kl. 21 b. 124787. Formationsverfahren für positive Polelektroden elektrischer Sammler ohne Pastung. — Sächsische Akkumulatorenwerke, A.-G., Dresden, Kosenstrasse 107.

Kl. 21 f. 124910. Verfahren zur Herstellung von elektrischen Leucht- und Heizkörpern aus Leitern zweiter Klasse. Zus. z. Pat. 122698. — W. Boehm, Berlin, Rathenowerstrasse 74.

Kl. 40a. 125004. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen. — E. Haag, Halensee bei Berlin, Kurfürstendamm 129.

Kl. 48a. 124908. Verfahren und Apparat zur Bildung von elektrischen Metallniederschlägen. — S. O. Cowper-Coles, Westminster, England.

Kl. 12i. 125207. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten der alkalischen Erden und des Magnesiums. — Dr. A. R. Frank, Charlottenburg, Berlinerstrasse 26.

Kl. 12n. 125060. Verfahren zur Darstellung von Permanganat mittels Elektrolyse unter Anwendung einer manganhaltigen Anode. — G. J. A. Griner, Paris.

Kl. 21 b. 125306. Sammlerelektrode. — Knickerbucker Trust Company, New-York.

Kl. 21 b. 125307. Sammlerelektrode; Zus. z. Pat. 125306. Knickerbucker Trust Company, New-York.

Kl. 40a. 125337. Vorrichtung zur elektrolytischen Gewinnung von Leichtmetallen mit über einer schmelzflüssigen Metallkathode angeordneter trichterförmiger Zersetzungszelle. E. Haag, Halensee bei Berlin, Kurfürstendamm 129.

Kl. 12 h. 125695. Apparat zur Erzeugung dunkler elektrischer Entladungen; Zus. z. Pat. 99684. — I. F. L. Ortt, Haag.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 159731. Galvanisches Element mit durch eine untere Schicht aus Sägespähnen selbstisolierender Kohle, Zinkableitungssteg als Aufhängeöse und siebartiger Decke. — Nikolaus Schons, Trier, Jüdemerstrasse 26.

Kl. 21 b. 159770. Masseträger für Sammlerplatten aus zwei mit Zwischenraum parallel nebeneinander angeordneten netzartigen Rahmen von im Querschnitt keilförmigen Metallstreifen. — Georg Apel, Grünau i. M.

Kl. 21 b. 160389. Galvanisches Element mit aus Elektrodenmaterial bestehendem Gefäss. — Emil Jahr, Berlin, Stendalerstr. 18.

Kl. 21 b. 160436. Trockenelement mit einem den Ableitungsstreifen der Zinkelektrode umgebenden Bleimantel. — Dr. Alb. Lessing, Nürnberg.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Der Name Westinghouse ist eine Garantie.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 10.** **1. Januar 1902.**

ÜBER DIE RELATIVE STÄRKE SCHWACHER LÖSUNGEN GEWISSER SULFATE UND IHRES WASSERS.

Von *Ch. M. Pasea.*

In einer der Royal Society of Canada[*]) mitgeteilten Arbeit hat Dr. Mac Gregor gezeigt, dass bei schwachen wässerigen Lösungen gewisser Sulfate die Lösungen ein geringeres Volumen besitzen, als das Wasser, das sie enthalten, im freien Zustande haben würde. Um zu bestimmen, welche Sulfate diese Eigenschaft besitzen, sammelte er die vorher veröffentlichten Beobachtungen über das spezifische Gewicht der Lösungen dieser Salze und machte selbst einige weitere Beobachtungen. Bei einigen der vorher untersuchten Sulfate waren die Lösungen nicht genugend verdünnt, um die Frage zu entscheiden. Auf seine Anregung hin habe ich die Sulfate von Natrium, Mangan, Cadmium und Eisen untersucht, da in diesen Fällen die bekannten Grössen sich nicht auf sehr verdünnte Lösungen erstrecken, und bei den zuverlässigen Angaben für die sehr verdünnten Lösungen, schien es möglich, dass bei einer grösseren Verdunnung das Volumen der Lösung geringer werden konnte, als dasjenige ihres Konstitutionswassers. Dabei war es nur notwendig, verdünntere Lösungen zu prüfen, als die in der obigen Arbeit angeführten. Ich habe auch die von Dijken für Ammonium- und Lithiumsulfate gemachten Beobachtungen[*]) benutzt.

Die untersuchten Salze sind als chemisch reine gekauft worden, und zwar wurden die Cadmium- und Mangansulfate von der Firma Eimer & Amend in New-York und die Natrium- und Eisensulfate von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Lösungen wurde das von Ostwald modifizierte Sprengel'sche Pyknometer angewandt. Es wog etwa 23 g und hatte eine Kapazität von etwa 25 ccm. Das Pyknometer wurde, nachdem es mit der Lösung, deren spezifisches Gewicht bestimmt wurde, ausgewaschen war, gefüllt und in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur auf 18° C. erhalten wurde. Das Wasser in diesem Bade wurde beständig durch zwei um eine vertikale Achse sich drehende Flügel bewegt.

Diese Vorrichtung wurde mittels eines kleinen hydraulischen Motors getrieben. Das zum Anzeigen der Temperatur des Bades verwandte Thermometer war in Fünfzigstel eines Centigrades eingeteilt; die Fehler desselben sind in der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Berlin bestimmt worden.

[*]) Trans. Roy. Soc. Canada (1), 8, Sec. III., 19, 1890.

[*]) Zeitschr. f. phys. Chemie, 24, 80, 1897.

Bei geringer Vorsorge konnte die Temperatur des Bades auf 18° C. erhalten werden, da die Temperatur des Raumes im allgemeinen fast ebenso hoch war. Eine Veränderung von 0,04° würde eine merkliche Verrückung des Meniskus der Lösung im Halse des Pyknometers verursachen.

Nachdem das Pyknometer einige Zeit im Wasser war, wurde die Flüssigkeit allmählich verringert, bis der Meniskus mit dem Zeichen an dem Schaft übereinstimmte. Nach einigen weiteren Minuten wurde, wenn die Uebereinstimmung noch bestand, das Pyknometer herausgenommen, die Aussenseite mittels eines Wasserstrahles abgewaschen, mit einem weichen Lappen getrocknet und gewogen.

Die angewandte Wage war von A. Collot in Paris konstruiert. Da das Gewicht des Pyknometers und der Lösung ungefähr 48 g betrug, wurde ein Körper von etwa 50 g mehrere Male gewogen, wobei das Abwiegen an mehreren Tagen erfolgte, und zwar in derselben Weise, wie das Pyknometer gewogen wurde, was später noch erläutert werden soll. Die grösste Abweichung vom arithmetischen Mittel betrug 0,0002 g. Gemäss diesem, als dem möglichen Fehler beim Wiegen, kann man bestimmen, bis zu welchem Grade der Genauigkeit die Dichtigkeit der Luft bekannt sein sollte, um den Feuchtigkeitsgehalt vernachlassigen zu können. Bei diesen Korrekturen wurde angenommen, dass die beim Wiegen vorhandene Luft durch aufgestelltes Chlorcalcium vollkommen getrocknet war.

Bei Ausführung der Rechnung wurde gefunden, dass die Dichtigkeit der Luft bis auf 0,000005 bekannt sein sollte. Daraus kann man schätzen, wie genau das Barometer und Thermometer bei Ausführung der Wägung abgelesen werden mussten. Das Barometer konnte mittels eines Nonius bis auf 0,002 Zoll abgelesen werden; aber da das Instrument einige Zeit in Gebrauch war und seine Fehler nicht bekannt waren, hielt ich es für ratsam, das Thermometer an der Wage so genau wie möglich abzulesen und die notwendige Genauigkeit beim Ablesen der Höhe des Barometers zu deduzieren.

Das Thermometer an der Wage wurde mit dem schon erwähnten verglichen und seine Fehler notiert. Man konnte $^1/_4$ eines Centrigrades ablesen. Daher sollte die Höhe des Barometers bis auf 2 mm oder 0,05" bekannt sein. Bei der Korrektur des Feuchtigkeitsgehaltes wurde die Dichtigkeit der Luft aus Tabelle 6 von Kohlrausch' physikalischen Messungen entnommen.

Die Operation beim Wiegen des gefüllten Pyknometers wurde folgendermassen ausgeführt: ein Gegengewicht wurde an den linken Arm gehängt und an den rechten das Pyknometer mit Gewichten, um die Nadel über einen in der Nähe des Mittelpunktes der Skala befindlichen Punkt zum Ausschlag zu bringen. Das Pyknometer wurde hierauf weggenommen und Gewichte hinzugefügt, bis die Nadel über irgend einem Punkt in der Nahe der früheren oscillierte. Da die Empfindlichkeit der Wage für die angewandten Gewichte bekannt war, so konnte das scheinbare Gewicht der Lösung und des Pyknometers berechnet werden. Der Ausschlag des mit dem Gegengewicht und den Gewichten belasteten Wagebalkens wurde während der Bestimmungen am Vormittage oder am Nachmittage durchweg als konstant angesehen, vorausgesetzt, dass die Wage nicht zum Wiegen eines viel schwereren Gegenstandes benutzt worden war. Bei allen Wägungen wurde die obige Methode mit dem Gegengewicht angewendet.

Die Gewichte waren von einer vertrauenswürdigen Firma bezogen, die bis zu 20 g wiegenden bestanden aus Messing, die kleineren aus Platin, und sie wurden nach der von Kohlrausch angegebenen Methode kalibriert. Dadurch wurden bei der Berechnung des spezifischen Gewichtes alle Fehler, welche durch ungenaue Gewichte entstehen, eliminiert. Da auch die Korrekturen sehr klein und nur bei einigen der Gewichte erforderlich waren, so habe ich grosses Vertrauen, dass der aus dieser Ursache herrührende Fehler bei den Bestimmungen der Konzentrationen innerhalb der Grenzen meines experimentalen Fehlers liegt.

Das Gewicht des Pyknometers, welches sorgfältig getrocknet und wie erwähnt behandelt wurde, wurde als das arithmetische Mittel von 10 Wägungen bestimmt. Um das Gewicht des in dem Pyknometer enthaltenen Wassers zu erhalten, wurde das dem Laboratorium entnommene destillierte Wasser sorgfaltig nochmals destilliert. Die Gewichte des Wassers nach der Korrektur des Feuchtigkeitsgehaltes zeigten eine Maximalabweichung von 0,003 % von ihrem aus 12 Beobachtungen berechneten mittleren Werte. Daher wurde bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der mögliche Irrtum 0,006 % sein.

Um diesen Fehler auf 0,005 % bei einer Untersuchung von 12 Werten zu reduzieren, fand ich es für nötig, eine Lösung zu nehmen, deren Gewicht der Mittelwert von drei Bestimmungen war. Daher besitzt das

spezifische Gewicht einer Lösung und infolgedessen ihre Dichtigkeit einen Fehlerspielraum von 0,00005. Die Dichtigkeit wurde dadurch ermittelt, dass der Wert des spezifischen Gewichtes mit der Dichtigkeit des Wassers bei 18° C. multipliziert wurde, wie es von Landolt und Börnstein angegeben wird.

Das zur Herstellung der Lösungen benutzte Wasser war destilliertes Wasser aus dem Laboratorium, welches etwas gelöste Luft enthielt. Ich fand jedoch, dass 16 Proben dieses Wassers als durchschnittliches spezifisches Gewicht in Bezug auf das wiederum destillierte Wasser 0,99998 ergaben, so dass die Werte von 1,00003 bis 0,99996 variierten und innerhalb der oben erwähnten Grenzen lagen.

In allen Fällen wurden zwei Lösungen von jeder Lösung hergestellt, deren Konzentrationen durch die Analyse bestimmt wurden, indem man das Sulfat in Form von Bariumsulfat fällte, das gesammelt und gewogen wurde. Die Menge des ursprünglichen Salzes wurde aus der chemischen Gleichung abgeleitet, wobei die Atomgewichte der Elemente nach Clarke eingeführt wurden. Die zu analysierende Lösung wurde in ein Bad von 18° gestellt, und nach einer gewissen Zeit wurden mittels einer Pipette bekannte Volumina herausgenommen und analysiert. Die Menge des Bariumsulfats, das in dem einen Falle aus dem Volumen von 50 ccm einer Lösung gefällt wurde, hatte folgende Werte: 0,4493; 0,4490; 0,4487; 0,4487; 0,4493; 0,4495; welche als mittleren Wert 0,4491 g und einen möglichen Fehler von etwa 0,1 % ergeben. Die zur Analyse und zur Verdünnung benutzten Pipetten hatten einen Inhalt von 25, 50 und 100 ccm.

Aus den vorher erwähnten Lösungen wurden dadurch neue hergestellt, dass mit einer Pipette eine gewisse Menge herausgenommen und mit derselben oder einer andern Pipette Wasser hinzugefügt wurde, wobei jedoch die Temperatur beider Lösungen 18° C. betrug.

Die prozentuale Konzentration der Lösungen, z. B. die Anzahl von Grammen Salz in 100 g der Lösung, wurde wie folgt berechnet: ist M die Menge des Salzes, die in einem Volumen Pa einer zur Analyse benutzten Pipette enthalten ist, Ps das Volumen der Pipette, welche zur Messung der Lösung dient, die mit Wasser gemischt werden soll, Pw das Volumen der Pipette, welche zum Messen des zur Lösung hinzugefügten Wassers dient, D die Dichtigkeit der Lösung, aus der die Mischung hergestellt ist, Dw die Dichtigkeit des zur Verdünnung benutzten Wassers und p die prozentuale Konzentration, so ist

$$p = \frac{100 \times \text{Menge des Salzes}}{\text{Menge der Lösung}} = \frac{100 \times \frac{Ps}{Pa} \times M}{(D \times Ps) + (Dw \times Pw)}.$$

Der zweite Ausdruck im Nenner brauchte nicht berechnet werden, da er experimentell bei der Kalibrierung der Pipetten ermittelt wurde, indem er die Masse des hinzugefügten Wassers ausdruckt, da ja die Kalibrierungen der Pipetten und die Herstellung der Lösungen bei derselben Temperatur erfolgten.

Auch bei direkt analysierten Lösungen giebt die obige Formel deren Konzentration, wenn man $P_s = P_a$ und den letzten Ausdruck des Nenners gleich O setzt.

Das Gewicht des durch eine Pipette hinzugefügten Wassers variiert in keinem Falle von seinem mittleren Werte um mehr als 0,015%. Daher ist der mögliche Fehler im Zähler 0,12% und im Nenner 0,035%, was einen möglichen Fehler der Resultate von etwa 0,15% ergiebt.

Wenn die Konzentration und die Dichtigkeit einer Lösung bekannt ist, so kann 1) das Volumen eines Grammes der Lösung bei jener Temperatur und 2) das Volumen des Wassers bei derselben Temperatur in 1 g der Lösung wie folgt ermittelt werden:

1) Masse = Volumen × Dichtigkeit.

Für die Masseneinheit ist

$$\text{Volumen} = \frac{1}{\text{Dichtigkeit}}.$$

2) Ist der Gehalt an Salz in 100 g der Lösung C g, so ist die Menge des Wassers in 1 g der Lösung = 1 — C/100 g; und aus der obigen Formel, indem man die Masse des Wassers durch seine Dichtigkeit dividiert, erhält man das Volumen des Wassers in 1 g der Lösung, d. h. das Volumen, welches jene Menge Wasser im freien Zustande haben würde.

Bei der Bestimmung dieser Volumina ist der mögliche Fehler im Volumen der Lösung 0,00005, während beim Wasservolumen der Fehler 0,000005 für Konzentrationen von weniger als 0,6% und bei höheren Konzentrationen 0,00001 beträgt.

Die folgenden Tabellen enthalten die gefundenen Resultate.

Die Temperatur betrug in alllen Fällen 18° C.

Natrium-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
.8338	.05915	1.00625	.99379	.99302	.00077
.5560	.03935	1.00369	.99633	.99580	.00053
.4187	.02959	1.00249	.99752	.99718	.00034
.2809	.01983	1.00123	.99879	.99856	.00023
.2593	.01830	1.00101	.99899	.99877	.00022
.1727	.01218	1.00022	.99978	.99964	.00014
.1299	.009157	.99980	1.00020	1.00007	.00013
.08708	.006136	.99947	1.00052	1.00050	.00002

Es scheint also, dass alle Lösungen dieses Salzes, welche untersucht worden sind, ein grösseres Volumen haben als das Wasser, welches sie enthalten, in freiem Zustande haben würde. Der Ueberschuss des Volumens eines Grammes der Lösung über jenes ihres Konstitutions-Wassers, was wir die Ausdehnung der Lösung nennen wollen, ist aus der obigen Tabelle zu ersehen. Es ist also keine Wahrscheinlichkeit vorhanden, dass irgend eine Lösung, wie verdünnt sie auch immer sein möge, eine negative Ausdehnung oder Zusammenziehung besitzt.

Cadmium-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
1.0755	.05227	1.00933	.99076	.99059	.00017
.7175	.03475	1.00576	.99427	.99418	.00009
.5409	.02615	1.00399	.99602	.99595	.00007
.3631	.01752	1.00228	.99773	.99773	.00000
.2721	.01312	1.00145	.99855	.99865	—.00010
.1812	.008730	1.00055	.99945	.99955	—.00010
.1363	.006563	1.00005	.99995	1.00000	—.00005
.08932	.004299	.99962	1.00038	1.00047	—.00009

Diese Resultate liegen denjenigen sehr nahe, welche Dr. Mac Gregor*) aus Grotrians**) Beobachtungen erwartete. Hier ist eine 0,36°/₀ Lösung die konzentrierteste Lösung, deren Volumen kleiner ist als dasjenige des Konstitutions-Wassers im freien Zustande; und 0,2°/₀ ist die Stärke der Lösung, welche die grösste Volumverminderung aufweist.

Mangan-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. per Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (c. c.)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (c. c.)	V — V'
1.0611	.07152	1.00915	.99093	.99074	.00019
.8357	.05619	1.00685	.99320	.99300	.00020
.7083	.04757	1.00566	.99437	.99428	.00009
.5732	.03844	1.00431	.99571	.99563	.00008
.5574	.03738	1.00412	.99590	.99579	.00011
.4198	.02811	1.00278	.99723	.99717	.00006
.3820	.02557	1.00242	.99759	.99754	.00005
.3509	.02348	1.00214	.99786	.99782	.00004
.2876	.01923	1.00151	.99849	.99849	.00000
.2817	.01884	1.00146	.99854	.99855	—.00001
.2500	.01672	1.00114	.99886	.99886	.00000
.2000	.01338	1.00065	.99935	.99936	—.00001
.1155	.007712	.99982	1.00019	1.00021	—.00002

*) Soc. cit. **) Wied. Ann., 18, 191, 1883.

Die Beobachtungen sind nicht genügend genau, um mit Bestimmtheit zu sagen, dass hier eine Zusammenziehung vorhanden ist, sondern sie zeigen nur eine 0,28 % Lösung als die konzentrierteste Lösung an mit einem Volumen, das kleiner ist als das, welches ihr Konstitions-Wasser im freien Zustande haben würde.

Bei dem Eisensulfat wurden die untersuchten Lösungen dadurch hergestellt, dass das Salz direkt mit Wasser gemischt wurde. Das Wasser wurde frisch gekocht, damit es von der etwa in ihm gelösten Luft möglichst befreit wurde. Da dieses Salz die Eigenschaft besitzt, dass es sich nach erfolgter Lösung allmählich zersetzt, so wurde jede Lösung so bald wie möglich nach ihrer Herstellung analysiert. Das spezifische Gewicht der Lösung wurde alsdann bestimmt und eine andere Analyse vorgenommen. In allen Fällen lag der Unterschied zwischen den Resultaten der Analyse innerhalb der Grenzen des experimentalen Fehlers.

Die zur Analysis angewandte Burette war von Mohr'scher Konstruktion mit Hahnstopfen aus Glas. Sie hatte ein Fassungsvermögen von 50 ccm und war eingeteilt in 0,1 ccm. Mittels der Erdmann'schen Vorrichtung konnte man 0,025 ccm ablesen. Korrekturen wurden, falls notwendig, an den Voluminis zwischen den Teilstrichen je eines Kubikcentimeters vorgenommen. Man fand diese, indem man das hinzugefügte Wasser bei einer bekannten Temperatur wog.

Zur Analyse wurde eine Lösung von Kaliumpermanganat hergestellt und seine Stärke mehrere Male sorgfältig dadurch bestimmt, dass sie mit einer abgewogenen Menge von Oxalsäure bei 60° titriert wurde. Indem man die Oxalsäure auf ihre äquivalente Menge von Eisensulfat reduzierte, zeigten die Ergebnisse der Titration, dass 1 ccm der übermangansauren Kalilösung einer Lösung von Eisensulfat gleichwertig war, welche die folgende Anzahl von Grammen pro ccm enthielt: 0,01553, 0,01550, 0,01548, 0,01554, welche einen Mittelwert von 0,1551 ergeben und einen möglichen Fehler von etwa 0,2 % anzeigen. Da eine Lösung von übermangansaurem Kali sich allmählich zersetzt, wurde die Stärke der zur Analyse benutzten Lösung von Zeit zu Zeit untersucht.

Um eine Lösung zu analysieren, wurde eine bestimmte Menge mittels einer Pipette herausgenommen und in ein Becherglas gestellt, ein Krystall von Soda und etwas Schwefelsäure hinzugefügt, so dass die entstehende Kohlensäure die Lösung so weit wie möglich vor der Berührung mit der Luft schützte. Diese wurde dann mit der übermangansauren Kalilösung titriert. Bei der Titration einer Lösung von 0,5 Konzentration differiert der Betrag an erforderlichem übermangansauren Kali vom Mittelwerte um mehr als 0,025 ccm, was einen möglichen Fehler von 0,1 % andeuten würde. Daher ist der mögliche gesamte Fehler in der Konzentration 0,3 %.

Bei Lösungen mit einer Konzentration von weniger als 0,3 würde ein Fehler von 0,3 % in der Konzentration einen Fehler von der 6. Dezimalstelle des Volumens von Wasser in einem Gramm der Lösung hervorrufen. Bei Konzentrationen zwischen 0,3 und 0,6 würde der Fehler 0,00001 sein.

Eisen-Sulfat.

Gramm Salz in 100 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Dichtigkeit bei 18°	Vol. (V) von 1 g Lösung (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung (ccm)	V—V'
.9878	.06564	1.00832	.99174	.99148	.00026
.8668	.05672	1.00709	.99296	.99269	.00027
.6921	.04586	1.00551	.99452	.99444	.00008
.6398	.04237	1.00499	.99503	.99496	.00007
.5240	.03467	1.00388	.99614	.99613	.00001
.4850	.03208	1.00357	.99644	.99651	— .00007
.3614	.02387	1.00233	.99765	.99775	— .00010
.3110	.02053	1.00186	.99812	.99825	— .00013
.2212	.01795	1.00091	.99907	.99915	— .00008
.2001	.01320	1.00068	.99930	.99936	— .00006
.1708	.01126	1.00035	.99965	.99966	— .00001
.1386	.009134	1.00000	1.00000	.99998	+ .00002

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass eine 0,5 %-Lösung die konzentrierteste Lösung ist, welche eine Volumverminderung erzeugt, da die grösste Volumverminderung bei einer 0,31 %-Lösung entsteht.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Bestimmungen, die sich auf Dijken's Beobachtungen stützen:

Ammonium-Sulfat.

Gramm Salz in 1000 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Spezifisches Gewicht 16°/16°	Vol. (V) von 1 g Lösung bei 16° (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung bei 16° (ccm)	V—V'
0 5514	.004523	1.000347	1.00068	1.00047	.00021
1.1251	.009232	1.000704	1.00032	.99990	.00042
2.3114	.018980	1.001436	.99960	.99871	.00089
4.5840	.037694	1.002823	.99821	.99643	.00178
10.0893	.083234	1.006093	.99496	.99093	.00403
20.0138	.16608	1.012023	.98914	.97761	.01153
40.5236	.34030	1:024117	.97744	.96046	.01698
56.8536	.48189	1.033690	.96840	.94411	.02429

Lithium-Sulfat.

Gramm Salz in 1000 g Lösung	Gramm-Mol. pro Liter	Spezifisches Gewicht 16°/16°	Vol. (V) von 1 g Lösung bei 16° (ccm)	Vol. (V') von Wasser in 1 g Lösung bei 16° (ccm)	V—V'
4.8526	.04414	1.002469	.99856	.99617	.00239
10.9128	.09981	1.005549	.99346	.99010	.00336
17.9016	.16431	1.009113	.99199	.98310	.00889

Ich gebe weiter sowohl die oben erhaltenen Resultate und jene aus der schon erwähnten Arbeit MacGregors:

Sulfate, welche die Zusammenziehung aufweisen.

	Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung	Ausdehnung in ccm	Beobachter
Ammonium	.055 %	.00021	Dijken
Ammonium-Aluminium	1.50 „	.00111	Gerlach
Ammonium-Eisen	2.76 „	.00513	„
Ammonium-Natrium	4.99 „	.01732	Schiff
Beryllium	3.40 „	.00462	Mendelejeff
Ferri-Eisen	10. „	.01242	Gerlach
Wasserstoff-Kalium	5. „	.01454	Kohlrausch
Lithium	.48 „	.00239	Dijken
Magnesium-Kalium	3.43 „	.00407	Schiff
Kalium	1. „	.00147	Hassenfratz
Kalium-Aluminium	.72 „	.00041	MacGregor
Natrium	.13 „	.00013	Author
Kalium-Eisen	2.85 „	.00416	Gerlach

Sulfate, welche die Zusammenziehung aufweisen.

	Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung		Ausdehnung in ccm	Beobachter
Cadmium	.36 %₀	.21	.00013	Grotian Author
Cobalt	5.5 „	2.8	.00064	Morrison
Kupfer	5.2 „	2.9	.00033	Kohlrausch Thomsen MacGregor
Ferro-Eisen	.31 „	.31	.00013	Author
Magnesium	3.3 „	1.6	.00075	MacGregor
Nickel	8.5 „	4.3	.0004	Faver & Valson Nicol
Zink	5.9 „	2.7	.0004	MacGregor

Aluminiumsulfat kann gleichfalls in die obige Tabelle eingeschlossen werden, da Morrison's Beobachtung mit der Gerlach's es wahrscheinlich machen, dass diese Salze Zusammenziehung aufweisen. Bei Sulfaten, welche keine Zusammenziehung gezeigt haben, gebe ich die Konzentration der schwächsten untersuchten Lösung an und den Wert der Ausdehnung fur jene Lösung.

Bei näherer Prüfung der letzten zwei Tabellen findet man 1. dass in der ersteren Tabelle jedes Metall zweiwertig ist, und infolgedessen nur ein Atom in Molekül vorhanden ist, während in der letzten Tabelle jedes Metall, ausser Beryllium, mehr als ein Atom im Molekül seines Sulfates hat. Soweit also die zuverlässigen Daten uns in den Stand setzen, uns ein Urteil zu bilden, scheint daher diese Eigenschaft den Sulfaten der zweiwertigen Metalle eigentümlich zu sein. Die einzige Ausnahme davon bildet Beryllium, und dieses ist nur in einer Lösung geprüft worden, deren Konzentration 3,4 % betrug. Meine Arbeit war nicht von genugender Genauigkeit, um eine Volumverminderung bei Mangan festzustellen, macht sie aber wahrscheinlich. Die Volumverminderung von Aluminium ist zweifelhaft. Wenn Aluminium in der ersten Tabelle enthalten wäre, so würden die Ergebnisse andeuten, dass die Sulfate der zweiwertigen Metalle eine Volumverminderung aufweisen, diejenigen der ein wertigen Metalle aber nicht; diejenigen von dreiwertigen Metallen können beides, während diejenigen zweiwertiger Metalle es gleichfalls nicht können.

DIE ELEKTROMOTORISCHE KRAFT DER METALLE IN CYANID-LÖSUNGEN.

Von Prof. *S. B. Christy.* (Schluss.)

Das Volumen der Lösung betrug 250 ccm. Die Einwirkung dauerte in jedem Falle 48 Stunden. Die Verluste sind in Tabelle XV zusammengestellt; sie sind etwas kleiner als vorher und können unter $\frac{M}{1000}$ vernachlässigt werden. In diesem Falle wurde $\frac{M}{2000}$ nicht bestimmt. Der Vorteil der Lage in der Nähe der Oberfläche und der Luft wird veranschaulicht durch einen Vergleich von No. 5 und 8. Wenn das Gold nahe der Oberflache einer $\frac{M}{400}$ Lösung aufgehängt war, betrug der Verlust 21,44 mg in 48 Stunden oder fast $^1/_2$ mg per Stunde; wenn der Streifen am Grunde desselben Volumens einer ähnlichen Lösung sich befand, betrug der Totalverlust nur 8,7 mg oder kaum $^1/_3$ so viel.

Tabelle XV.
Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid von verschiedener Stärke in 48 Stunden.

No.	Stärke des Cyanids	KCy. %	Goldverlust in 48 Std. mg.
1	$\frac{M}{100,000}$	0.000065	—
2	$\frac{M}{10,000}$	0.00065	0.06
3	$\frac{M}{1000}$	0.0065	4.33
4	$\frac{M}{800}$	0.008	3.86
5	$\frac{M}{400}$	0.016	21.44
6	$\frac{M}{200}$	0.0325	36.57
7	$\frac{M}{100}$	0.065	42.79

Sämtliche Resultate sind in Fig. 120 zusammen mit dem Spannungszustand des Goldes durch die Kurven *a*, *b*, *c* und *d* dargestellt. Nach der Spannungs-Kurve wird die Spannung = 0 für eine Cyanidlösung von 0,00675 M oder etwa 0,044 %; und es ist ganz merkwürdig, dass dieses Resultat sehr nahe der Grenze der Stärke liegt, die die Praxis bereits nachgewiesen hat. Nichtsdestoweniger sind in der Praxis Lösungen von 0,01 % und weniger angewendet worden; und meine Versuche zeigen, dass die Lösung bis zu $\frac{M}{2000}$ oder 0,00325 % und vielleicht bis zu $\frac{M}{4000}$ oder 0,0016 % KCy einwirkt.

Ein scheinbarer Widerspruch.

Obwohl man sieht, dass die Kurven für die Löslichkeit sämtlich sehr nahe der Spannungskurve verlaufen, scheint die Thatsache, dass die Wirkung für den Wert Null des Potentials des Goldes fortbesteht, dem Nernst'schen Gesetze zu widersprechen. Jedoch ist dieser Widerspruch nur ein scheinbarer. Dies entspricht der neuen Theorie, dass (ausgenommen die unendlich kleinen Beträge, welche zur Erzeugung des statischen Spannungszustandes notwendig sind) die Ionen nur paarweise entstehen oder verschwinden können; d. h. für jedes Ion mit positiver elektrischer Ladung muss ein Ion mit einer gleichen negativen

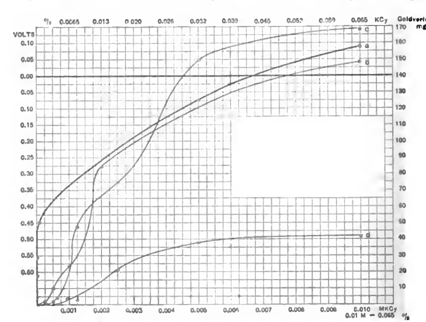


Fig. 120. Spannung und Löslichkeit von Gold in Kalium-Cyanid.

Ladung entstehen. Wenn daher ein positives Ion entsteht, muss ein anderes positives Ion verschwinden, oder ein negatives muss ebenfalls augenblicklich erscheinen. (Bei Ionen mit wechselnder Wertigkeit ist ein Ion, das eine zweifache oder dreifache Wertigkeit besitzt, natürlich zwei oder drei entgegengesetzt elektrischen einwertigen Ionen gleich.)

Z. B. besteht in meinen Versuchen zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Goldes in Kaliumcyanidlösung in Bezug auf die Normalelektrode dieses Paar aus:

$$\frac{\text{Gold : KCy}}{\text{KCl, Hg Cl : Hg.}}$$

Wenn das Gold sich löst, wandert das positive Gold vom Golde mit positiver Ladung, und damit die Lösung weiter vor sich gehen kann, muss ein gleicher Strom von positiven Ionen mittels des Kaliums durch die Lösung nach dem Quecksilber fliessen. Die Kalium-Ionen treiben schliesslich einige der Quecksilber-Ionen aus, die in dem die Elektrode bildenden Quecksilber niedergeschlagen werden, wobei sie gleichzeitig ihre Ladung an positiver Elektrizität an dasselbe abgeben. Sogleich entsteht ein entsprechender Strom negativer Ionen in entgegengesetzter Richtung. Zuerst Chlor und dann Cyan bewegen sich in entgegengesetzter Richtung nach dem Golde, und dieses bildet mit dem Cyan das komplexe negative Ion ($Au\,Cy_2$) (—) nach der Formel

$$Au\,(+) + Cy\,(-) = (Au\,Cy_2)\,(-).$$

Die Wirkung dieses Paares dauert so lange, als die elektromotorische Kraft der Kombination grösser als Null ist, und, wie wir bei meinen Versuchen gesehen haben, lange nachher, nachdem die elektromotorische Kraft des Goldes in der verdünnten Cyanid-Lösung Null geworden ist. Denn das Bestreben der Quecksilber-Ionen, ihre Ladung an die Quecksilberelektrode abzugeben, kann nur durch die plötzliche Lösung des Goldes einen Strom verursachen, d. h. das Bestreben der positiv elektrischen Ionen des Quecksilbers, die Ladung abzugeben, kann die Lösung des Goldes verursachen, lange nachdem seine eigene elektromotorische Kraft zu wirken aufgehört hat.

Die elektromotorische Kraft des Sauerstoffes der Luft als hinreichende Ursache der Lösung des Goldes in Cyanidlösungen.

Es giebt noch einen anderen Körper, der zur Bildung negativer Ionen wesentlich beitragt. Dies ist der Sauerstoff der Luft. Bei Anwesenheit von Wasser sucht das Molekül des Sauerstoffes O_2 den ionischen Zustand anzunehmen, indem es sich mit dem Wasser vereinigt und vier negativ elektrische Ionen bildet, also:

$$O_2\,(\pm) + 2\,H_2O\,(\pm) = 4\,(OH)\,(-).$$

Wenn nun, wie Traube vorausgesehen hat, Metalle sich in Gegenwart von Sauerstoff lösen, verbindet sich ein Molekül des letzteren direkt mit zwei Atomen des potential entstehenden Wasserstoffes), also:

$$O_2 + 2H = H_2O_2.$$

Nachher trennen sich die Peroxyde des Wasserstoffes in zwei negative Hydroxyl-Ione, welche dadurch, dass sie in die Lösung mit negativen elektrischen Ladungen eindringen, einen Strom in derselben Richtung zu erzeugen suchen, in welcher die positiv elektrischen Quecksilber-Ionen beim Verlassen der Lösung fliessen, d. h Sauerstoff kann bei der Lösung des Goldes dieselbe Rolle spielen, wie die Quecksilber-Ionen in der oben erwähnten Normalelektrode.

Die Wichtigkeit eines reichlichen Sauerstoffvorrates wird durch die Kurven in Fig. 120 veranschaulicht. In Kurve c ist, obwohl nur $^1/_4$ so viel Cyanid als bei Kurve b vorhanden ist, der Betrag des gelösten Goldes grösser, ausgenommen für die sehr verdünnten Lösungen. Der in die Augen springende Schluss ist daher, dass der Luftgehalt grösser ist. Da der Cyanid-Vorrat in beiden Fällen gross ist, bestimmt die Sauerstoffmenge den Grad der Löslichkeit. Da für verdünnte Lösungen der Betrag des gelösten Sauerstoffes bei b genügend gross ist, ist das grössere Volumen des Cyanids der bestimmende Faktor, und der in b gelöste Betrag ist in diesem Falle grösser als in c.

Eine interessante Bestätigung dieser Ansichten findet man bei Maclaurin's Versuchen über die Löslichkeit des Goldes in einer mit Sauerstoff gesättigten Kaliumcyanidlösung*). Er führte zwei Reihen von Versuchen mit Goldstreifen in Lösungen von verschiedenen Stärken aus. Die einen Versuche wurden während 3 Stunden ruhig stehen gelassen, während die zweiten bewegt wurden. Die sich ergebenden Verluste sind in folgender Tabelle XVI enthalten:

*) Journal Chemical Society LXIII, p. 731.

Tabelle XVI.

KCy, %	1	5	10	20	30	40	50
Gold-Verlust, mg.*)	8.45	13.55	15.40	11.15	8.55	5,8	5.05

*) Kurve A, Fig. 121.

KCy, %	1	4.9	9.4	19.93	29.9	39·	47.3
Gold-Verlust,*) mg.	18.7	47.2	39.1	31.4	21.1	14.2	10.8

In beiden sieht man, dass eine rasche Zunahme der lösenden Kraft aufwärts bis zu etwa 8 oder 10% KCy eintritt; dann fällt sie wieder allmählich, bis bei 50% die Löslichkeit des Goldes weniger als 1% beträgt. Die Wichtigkeit dieser von Maclaurin entdeckten Beziehung ist, glaube ich, vorher niemals gewürdigt worden. Ist es nicht merkwürdig, dass die starke Cyanidlösung weniger Gold als eine schwache auflösen sollte, während die elektromotorische Kraft des Goldes beständig zunimmt?

Im Lichte der neuen Theorie ist aber der Grund dafür nicht weit zu suchen, denn niemals wird die elektromotorische Kraft des Goldes gross genug, um ohne äussere Hilfe irgend welche andern positiven Ionen zu verdrängen, wie jene des Kaliums im Cyanid oder der Wasserstoff im Wasser; und wenn dies nicht der Fall ist, können die Gold-Ionen sich nicht mehr bilden, noch kann das Gold sich lösen. Aus diesem Grunde (wie Maclaurin, ich und andere gezeigt haben) löst sich Gold in Cyanidlösungen nicht bei Anwesenheit von Sauerstoff oder eines gleichwertigen Stoffes. Mit anderen Worten, wenn nicht irgend ein anderes negatives Ion wie (OH) (—), (Cl) (—) oder (Br) (—) hinzugefügt wird, oder irgend ein anderes positives Ion wie (K) (+) etc. durch irgend eine äussere Kraftquelle verdrängt wird, so kann eine Aktion nicht vor sich gehen. Gewöhnlich liefert der Sauerstoff der Luft diese Energie; wie wir oben gesehen haben, löst derselbe sich in der Lösung, und liefert die zur Lösung des Goldes notwendigen negativen Ionen.

Maclaurin hat auch den Schlüssel zu der unregelmässigen Wirkung der starken Cyanidlösungen gefunden. Er zeigte thatsächlich, dass Sauerstoff in starken Cyanid-Lösungen weniger löslich ist als in schwachen. Die folgenden Ergebnisse für den Löslichkeitskoeffizienten des Sauerstoffkoeffizienten in KCy sind aus seinen Kurven durch Interpolation entnommen.

Tabelle XVII.

Stärke KCy %	1	5	10	20	30	40	50
Löslichkeit %	0.0295	0.0235	0.019	0.014	0.0103		
" %	0.0290	0.022	0.018	0.013	0.008	0.005	0.003

Ich habe die Ergebnisse der obigen Versuche Maclaurin's umgezeichnet, um sie mit meinen eigenen besser vergleichen zu können. Ich habe sowohl die Goldverluste Maclaurin's als auch die Kurve für die zweiten Werte seiner Löslichkeitskoeffizienten des Sauerstoffes in Figur 121, desgleichen habe ich die Spannungskurve für Gold aus meinen eigenen Experimenten hinzugefügt.

Es ist also klar, warum zwischen 5 und und 6% ein Maximum der Löslichkeit vorhanden sein soll. Zwei Ursachen bewirken die Lösung des Goldes. Erstens die elektromotorische Kraft des Goldes selbst, welche allein zu diesem Zwecke unzureichend ist, und zweitens die Kraft der Hydroxyl-Ionen. Wenn wir die letzteren proportional der Löslichkeit des Sauerstoffes annehmen, so sehen wir, dass die beiden Kräfte, welche die Lösung des Goldes zu bewirken suchen, dahin streben, sich in umgekehrtem Verhältnis zu vergrössern. Ferner, dass die elektromotorische Kraft des Goldes sehr rasch zunimmt.

Die Löslichkeit des Sauerstoffes (und, wie wir angenommen haben, der Hydroxyl-Ionen) ist ein Maximum für reines Wasser und sinkt in dem Grade, wie die Spannung des Goldes sich vergrössert. Zwischen 5 und 10% haben diese beiden Faktoren ihre grösste Wirkung. Ueber jenen Punkt hinaus verlaufen die Löslichkeitskurven der Lösung für Sauerstoff und Gold fast parallel zu einander.

Keiner von diesen beiden Faktoren allein ist imstande, den Maximalpunkt der Löslichkeitskurven zu erklären. Wenn die Anwesenheit von Sauerstoff die einzige Ursache wäre, würde die grösste Löslichkeit bei verdünnten Lösungen eintreten. Da beide aber zusammen wirken, liegt die grösste Wirkung zwischen diesen Extremen. So weit ich gesehen habe, ist dieses umgekehrte Verhältnis zwischen der elektromotorischen Kraft des Goldes und jener des Sauerstoffes in Cyanidlösungen von verschiedener Stärke als kontrollierender

*) Kurve B, Fig. 121.

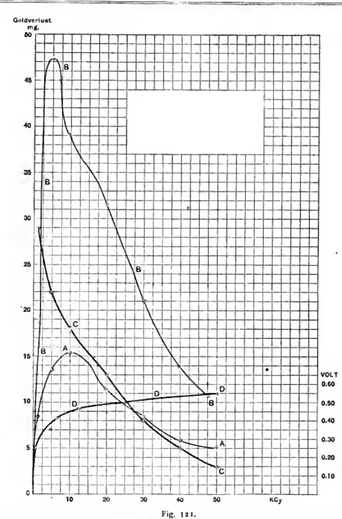


Fig. 121.
Löslichkeit des Goldes und Sauerstoffes in KCy. (Nach den Versuchen Max Laurius umgezeichnet.)

A. Goldverlust in mit Sauerstoff gesättigter Lösung. (Maclaurin.) Einwirkung 3 Std.
B. Goldverlust in mit Sauerstoff gesättigter Lösung. (Maclaurin.) Einwirkung 2 Std.
C. Löslichkeit des Sauerstoffes in KCy-Lösung. % Volumen × 1000 (Maclaurin).
D. Spannungskurve von Gold (Christy).

Faktor bei der Bestimmung der Löslichkeit des Goldes in solchen Lösungen nie vorher bemerkt worden. In gewissem Sinne ist dies ein Wendepunkt bei der Diskussion und verdient daher ein wenig Beachtung.

Das ionisierende Bestreben des Sauerstoffes ist durch eine Zelle gemessen worden, welche eine Platinelektrode enthält, die zur Aufnahme von Sauerstoff dadurch geeignet gemacht wird, dass sie mit Platinschwamm überzogen wird.

Wenn diese bei atmosphärischem Druck in Sauerstoff, und das Ende des Drahtes in $\frac{M}{1}$ Schwefelsaure getaucht wird, und diese letztere mit der Normal-Elektrode verbunden

wird, löst sich das Quecksilber, und ein positiver Strom fliesst durch die Lösung vom Quecksilber nach dem Platin mit einem Potential von + 0,75 Volt.

Dieser Strom ist entgegengesetzt gerichtet demjenigen, der durch die elektromotorische Kraft des Quecksilbers erzeugt wird, d. i. — 0,560 Volt; folglich ist die elektromotorische Kraft des Sauerstoffes bei atmosphärischem Druck in Berührung mit Platinschwamm in $\frac{M}{1}$ Schwefelsäure gleich der Summe aus diesen, oder 1,31 Volt. Sie ist negativ, also: — 1,31 Volt, da ja negative Ionen erzeugt werden und die Lösung durch sie negativ elektrisch gemacht wird.

Wenn die obige Bestimmung richtig ist, so folgt, dass, wenn wir an Stelle der Normal-Elektrode in der obigen Kombination ein Gefäss stellen, das eine Goldelektrode und eine so schwache Kaliumcyanidlösung enthält, dass das Potential des Goldes nicht blos Null ist, sondern ebenso niedrig als das des Quecksilbers, also — 0,560, selbstverständlich eine ähnliche Spannung von + 0,75 bestehen sollte; in diesem Falle aber würde das Gold anstatt das Quecksilber sich auflösen, und der positive Strom würde durch die Lösung vom Gold nach dem Platin wie vorher fliessen. In diesem Falle müsste man natürlich eine $\frac{M}{1}$ Lösung von K_2SO_4, KCl oder irgend eines anderen neutralen Salzes zwischen die H_2SO_4 und die KCy-Lösung einschalten, um ihre direkte Einwirkung auf einander zu verhindern.

Nun absorbiert und ionisiert Gold nicht so schnell wie Platin, aber es wirkt ähnlich, obwohl in viel geringerem Masse. Um die Richtigkeit dieser Ansichten zu zeigen, nahm ich zwei kleine Porzellangefässe, B u. O (Fig. 122), in welche die beiden Elektroden b u. o eintauchten. Es waren Goldstreifen, welche von Platinzangen gehalten wurden und mit einem Spiegelgalvanometer G von 3000 Ohm Widerstand einschliesslich der Zelle und einem Widerstand R von 30000 Ohm verbunden waren. Die Lösungen in beiden Zellen sind elektrisch durch die Flüssigkeit des Syphons C mit einander verbunden.

Es ist sehr schwierig, eine Cyanidlösung gänzlich frei von Sauerstoff herzustellen, und unmöglich, dieselbe rein zu erhalten, wenn sie nicht hermetisch verschlossen ist. Es wurde die folgende Methode gewählt. Ein Liter destillierten Wassers wurde unter einer Filterpumpe gekocht, und als der grösste Teil des gelösten Sauerstoffs entfernt war, wurde Kaliumcyanid hinzugesetzt und das Kochen einige Minuten lang fortgesetzt, um die während der Lösung des Cyanids absorbierte Luft herauszutreiben. Ein Kork wurde mit zwei Röhren versehen, und nachdem die lange Röhre unter die Oberfläche geschoben war, brachte man auf die Oberfläche eine Schicht Paraffin-Oel, um die Luft abzuschliessen. Das Ende des Entladungsrohres wurde durch einen Kork verschlossen gehalten, wenn der Apparat nicht in Gebrauch war. Es war leicht, durch Hineinblasen in das kurze Rohr auf die Oberfläche des Oeles, jede beliebige Menge der Lösung zu entladen; allerdings gelangte dadurch jedesmal eine kleine Menge Luft in die Lösung. Nach Abkühlung wurde die Lösung titriert, und man fand einen Gehalt von KCy von 0,62 %. vor. Eine ähnliche 0,621 % KCy-Lösung wurde hergestellt und mit Sauerstoff fast gesättigt.

Mittels des Galvanometers G und des Widerstandes R ergab eine Latimer-Clark-Zelle eine Abweichung von 7 Skalenteilen. Das Gefäss B (Fig. 122) enthielt 12 ccm von gekochter 0,62 % KCy-Lösung und O ein gleiches Volumen von 0,621 % KCy-Lösung, die mit Sauerstoff vermischt war. Beim Eintauchen der Goldstreifen wurde der Streifen in B negativ elektrisch, d. h. der positive Strom floss von B durch die Lösung nach O mit einer EMK = + 0,02 Volt. Wenn die Flüssigkeiten in B und O mit Paraffin-Oel bedeckt waren, um die Luft abzuschliessen, stieg die EMK bis auf + 0,108 Volt. Schüttelte man die Elektrode O leise, so stieg die EMK auf + 0,185 Volt; schüttelte man B ein wenig, so fiel sie auf + 0,08 Volt (wegen des absorbierten Sauerstoffs). Wenn man den Widerstand von 30000 Ohm ausschaltet, den des Galvanometers dagegen lässt, so wuchs die Abweichung bis auf 6,5 Skalenteile, die sich beim Einschalten des Widerstandes R auf 0,6 Skalenteile oder + 0,12 Volt verringerte.

Diese fällt allmählich auf 0,2 Skalenteile oder + 0,04 Volt, welcher Zustand etwa zwei Stunden andauert. Nach dieser Zeit wurde der Widerstand ausgeschaltet, und die Abweichung stieg bis zu 2,5 Skalenteilen und beim Schütteln auf 12. Hierauf sank sie wieder auf 2,7, die zwei Stunden länger beständig anhielt. Nach dieser Zeit, also vier Stunden im ganzen, wurden die Elektroden herausgenommen und mit Benzin von Oel und der Lösung gereinigt. Man fand, dass

*) Le Blanc, Electro Chemistry, p. 221.

die Elektroden einen Gewichtsverlust erlitten hatten, wie folgt:

b verlor 1,28 mg und o 1,73 mg.

Die in den Gefässen B und O und im Syphon C befindlichen Lösungen wurden gleichfalls untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

B enthielt 1,25 mg, O 1,68 mg und C 0,06 mg Gold.

Der Gesamtverlust der Elektroden betrug also 3,01 mg, während der gefundene auf 2,99 mg sich belief. Die Differenz von 0,02 mg wurde wahrscheinlich beim Waschen der Elektroden verloren,

Dieser von vielen andern bestätigte Versuch zeigt deutlich, dass der positive Strom von dem entoxydierten nach dem oxydierten Cyanid fliesst, genau so, wie die Theorie er-

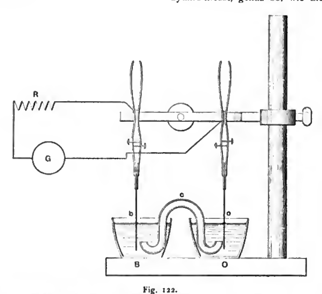


Fig. 122.
Apparat zur Darstellung der lokalen elektrolytischen Wirkung in einer Luft enthaltenden Gold-Cyanid-Lösung.

geben würde. Die Thatsache, dass in der mit Sauerstoff angereicherten Lösung mehr Gold gelöst wird, als in der anderen, steht dem Anzeigen des Galvanometers nicht entgegen.

Die Lösung des Goldes in dem Gefäss O erfolgt wahrscheinlich durch die wohlbekannte Erscheinung der »lokalen Wirkung«. Der Strom, welcher durch den Syphon fliesst, hat einen Widerstand von 3000 bis 33000 Ohm zu überwinden, während die lokale Wirkung stets da eintritt, wo ein OH (—) Ion mit Gold und KCy in Berührung kommt. Er verursacht hier einen »Kurzschluss« und vervollständigt sich auf dem Goldstreifen auf jedem von Sauerstoff freien Punkte, ohne durch den ganzen äusseren Stromkreis hindurchzugehen.

Es muss bemerkt werden, dass die Thatsache, dass 1,73 mg Gold in O gelöst worden gegen 1,28 in B, mir beweist, dass in B etwas Sauerstoff enthalten war, wenngleich weniger als in O, und dass die Lösung in jedem einfach im Verhältnis zum anwesenden Sauerstoff stand. Aber dies spricht nicht für die absolute Verurteilung des Galvanometers, welches zeigt, dass der positive Strom während der Dauer des Versuches vom Streifen b durch die Lösung nach Streifen o fliesst. Die einzige Erklärung, welche übrig bleibt, ist die, welche ich gegeben habe. Zweifellos trat in Zelle O eine bedeutende lokale Wirkung auf. Dass dies der Fall war, wird auch durch die Thatsache augenscheinlich, dass die Wirkung gleichförmiger über die Oberfläche von B verteilt war, während der Streifen o nicht gleichmässig beeinflusst wurde, sondern in bemerkenswerter Weise gelöst wurde. Diese Streifen und namentlich einige der später zu beschreibenden (aus Wasserstoffsuperoxyd) wurden meistens nicht an den Ecken zerfressen, wie man es eigentlich erwarten sollte, sondern längs vertikaler Linien. In einigen Fällen wurden sie längs

dieser Linien derartig zerfressen, dass nichts übrig blieb ausser einem dünnen Goldblättchen. Es schien, dass die lokale Wirkung eher längs dieser Linien begann, als an den Ecken, welche Thatsache aus den durch die Verteilung des Sauerstoffes entstehenden Potentialdifferenzen hervorzugehen schien und dass sie, wenn sie einmal vorhanden war, sich selbst erhalten konnte.

Wahrscheinlich ist der Prozess in allen Fällen der Lösung des Goldes in durchlüfteten Cyanidlösungen, wie im obigen Fall, eine lokale elektrolytische Wirkung, obgleich es, da die Anwendung eines Galvanometers in einem solchen Falle unmöglich ist, schwierig sein würde, diese Annahme ausser durch Interferenz zu beweisen.

Bei allen solchen Versuchen muss man sich vergewissern, dass die Goldstreifen sich in demselben physikalischen Zustande befinden, da ja das Vorhandensein von mikroskopischen Ueberzügen oder unwägbaren Spuren von eingeschlossenem Gase eine merkenswerte Differenz des Potentials bei anscheinend gleichen Goldstreifen verursachen kann. Dies untersucht man am besten dadurch, dass die Streifen in derselben Lösung mit einander verglichen werden. Sie wirken ebenso, wenn sie sorgfältig durch Kochen mit der Säure gereinigt und dann mit destilliertem Wasser gespült und in einer Bunsenflamme gleichmässig geglüht werden. Werden sie jedoch in verschiedenen Teilen derselben Bunsenflamme erhitzt, so rufen sie häufig ganz merkenswerte Differenzen des Potentials hervor, welche durch die eingeschlossenen Gase entstehen.

Die Wirkung der Wasserstoff-Peroxyde. Das angewandte Wasserstoffsuperoxyd war Marchand's Medicinal, das 3 % Peroxyd enthielt, wie durch Titrierung mit Kaliumpermanganat bestimmt wurde. Nach der neuen Theorie nimmt das H_2O_2 (+) aus dem Goldstreifen o, der positiv wird, zwei Einheiten negativer Elektrizität auf und trennt sich in 2 (OH) (—).

Beim ersten Versuch wurde eine den gewöhnlichen Betrag von absorbiertem Sauerstoff enthaltende $\frac{M}{1}$ KCy-Lösung angewandt, und 10 ccm dieser Lösung wurden sowohl in B wie O eingefüllt. Hierauf wurden Goldstreifen b und o in B und O eingetaucht und der Siphon eingeschaltet. Beide Streifen hatten dasselbe Potential. Der Siphon wurde entfernt und bei B 5 ccm Wasser und bei O 5 ccm Wasserstoffperoxyd hinzugefügt. Beim Einschalten des Syphons und der Elektroden wurde b elektronegativ, d. h. die Lösung in B wurde durch 0,66 Volt elektropositiv; oder mit anderen Worten, der positive Strom floss durch die Lösung von b nach o.

Ein anderes Experiment wurde mit gekochtem Wasser und 0,62 % KCy gemacht, welches eine Woche lang mit einer $\frac{1}{8}$ Zoll dicken Oelschicht bedeckt wurde. B und O wurden mit 10 ccm dieser Lösung gefüllt, und die Goldstreifen und der Siphon eingeschaltet. Die Streifen zeigten dasselbe Potential. Der Siphon wurde entfernt und bei B 2 ccm destilliertes Wasser und bei O 2 ccm Wasserstoffperoxyd hinzugefügt. Nachdem man gemischt und den Siphon wieder an seine Stelle gebracht hatte, stieg die Spannung auf + 0,57 Volt, d. h. der positive Strom floss durch die Lösung von b nach o. Um die Luft abzuschliessen, bedeckte man jede Lösung, ehe man den Siphon einsetzte, mit einer Paraffinolschicht von etwa $\frac{1}{8}$ Zoll.

Der Widerstand von 30000 Ohm wurde hierauf ausgeschaltet und nur der des Galvanometers (3000 Ohm) beibehalten, worauf die Nadel, welche vorher eine Abweichung von 2,6 Skalenteilen zeigte, einen bedeutenden Ausschlag gab. (Die Skala war in 21 Teile eingeteilt.) Nachdem der in dieser Weise hergestellte Kurzschluss $1\frac{1}{2}$ Stunden gewirkt hatte, zeigte sich beim Wiedereinschalten des Widerstandes von 30000 Ohm, dass die Spannung der Kombination sich noch in derselben Richtung befand, + 0,63 Volt. Der grosse Widerstand wurde hierauf abermals ausgeschaltet und die Kombination während der Nacht mit Kurzschluss behandelt. Am Morgen hatten sich einige Gasbläschen durch die Einwirkung des Peroxydes im oberen Teile des Siphons angesammelt und den Strom fast unterbrochen. Als man aber den Siphon wegnahm und wieder füllte, war die Spannung immer noch in derselben Richtung, + 0,55 Volt. Der grosse Widerstand wurde wieder ausgeschaltet und nur jener des Galvanometers beibehalten. Nach weiteren $5\frac{1}{2}$ Stunden wurden die Elektroden herausgenommen, gereinigt und gewogen.

Die Gesamtzeit betrug also 23 Stunden.

Der in B befindliche Streifen hatte 13,25 mg, der in O dagegen nur 9,20 mg verloren. Es ist also offenbar, dass, trotz der im Gefäss O auftretenden lokalen Wirkung, im Gefäss B bei Abwesenheit des oxydierenden Agens mehr Gold gelöst wurde als in O, wo das oxydierende Agens einwirkte.

Um zu bestimmen, wie gross der Verlust in B sein könnte, der durch den eingedrungenen gelösten Sauerstoff hervorgerufen wurde, wurden 10 ccm derselben Lösung wie in B in ein ähnliches Gefäss gebracht, ein Goldstreifen halb darin eingetaucht und die Flüssigkeit mit Paraffinöl wie bei B und O bedeckt. Nach $19^1/_4$ Stunden waren 4,28 mg verloren gegangen. Ein gleicher Streifen, der ganz unter die Oberfläche der Lösung und des Oeles tauchte, verlor in 24 Stunden 2,64 mg. Diese Versuche beweisen, dass Luft durch die Oelschicht hindurchgedrungen war. Sie bewiesen offenbar auch, dass es, wenn man eine dickere Schicht angewandt hätte, praktisch möglich gewesen wäre, das Eindringen des Sauerstoffes und das Lösen des Goldes zu verhindern. In diesem Falle hatte man geeigneterweise eine dickere Schicht als $^1/_8$ Zoll anwenden müssen.

Der Versuch zeigt aber auch klar, dass der Betrag des Goldes, das auf diese Weise durch absorbierten Sauerstoff gelöst wurde, so viel geringer ist als der des Streifens b, dass die Lösung durch die elektromotorischen Kräfte der Kombination in der Weise, wie ich es erklärte, beeinflusst worden ist.

Derselbe Versuch wurde genau in derselben Weise wie vorher wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass zu den 10 ccm der 0,62% KCy in B 1 ccm Wasser und zu den 10 ccm in O 1 ccm Wasserstoff-Peroxyd hinzugefügt wurde. Zuerst betrug die Spannung + 0,652 Volt, welche rasch auf 0,63 Volt fiel. Nachdem die Lösung 21 Stunden lang unter Einwirkung gestanden hatte, wobei alle Widerstände ausser dem Galvanometerwiderstande ausgeschaltet waren, war die Spannung nach Einschaltung der 30000 Ohm noch + 0,63 Volt. Hierauf wurde die Lösung nochmals 27 Stunden ohne die 30000 Ohm Widerstand behandelt; die Spannung betrug alsdann nach Einschalten der 30000 Ohm noch + 0,434 und stieg, nachdem sie einige Minuten auf einem Punkte stillstand, auf + 0,456 Volt. Bei diesem Punkte wurden die Elektroden nach 47 Stunden gereinigt und gewogen. Man fand, dass b 24,06 mg und o nur 13,25 mg verloren hatte. Hier ebenfalls floss der positive Strom durch die Lösung von b nach o, und es wurde wiederum in dem Sauerstoff nicht enthaltenden Gefäss mehr Gold gelöst als in dem andern.

Bei einigen anderen Versuchen mit Wasserstoffperoxyd trat in O eine grössere lokale Wirkung auf und der Streifen o verlor ebenso viel, in einigen Fällen sogar zweimal so viel wie Streifen b. Die genauen Bedingungen, welche diese lokale Wirkung beeinflussen, sind noch nicht gefunden.

Jedoch zeigte auch in diesen Fällen das Galvanometer, dass der positive Strom stets durch die Lösung von dem Streifen b nach dem mit dem Cyanid in Berührung stehenden Streifen o floss, welcher den Sauerstoff enthielt, und dass er von da durch den Goldstreifen o wieder zurück nach b, dem Ausgangspunkte, zurückkehrte.

Der negative Strom kann von dem in dem angesäuerten Cyanid eingetauchten Goldstreifen o nach dem Streifen b, der in dem nicht angesäuerten Cyanid sich befindet, auf zwei Wegen fliessen; nämlich:

1) Nach Ostwald*) erzeugt die Reaktion

$$O_2 + H_2 = 4OH \quad 4 \times 21000 \text{ Calorien.}$$

Wenn man dies als richtig annimmt, bildet das Sauerstoffmolekül O_2 mit dem Wasser 4 negative Hydroxylionen, 4(OH)(—); diese entnehmen von der Elektrode o eine negative Ladung und bewirken, dass das Ende der Goldelektrode positiv elektrisch wird. Nun wandern diese negativen Ionen durch die Lösung und erzeugen am andern Ende des Weges vier elektronegative Cyanionen 4(Cy)(—), welche ihre negative Ladung an die andere Goldelektrode b abgeben und so vier positive Goldionen, 4(Au)(+), zur Lösung bringen, welche mit acht Cyanionen vier komplexe negative Ionen bilden, 4 (Au Cy_2) (—).

Das vorhandene Wasser kann als nicht getrennt betrachtet werden, desgl. die verdünnte Lösung des Kaliumcyanids. Unter diesen Annahmen stellen sich die Reaktionen wie folgt dar:

$$O_2(\pm) + 2H_2O(\pm) + 4Au(\pm) + 8K(+) + 8Cy(-) = 8K(+) + 4OH(-) + 4(AuCy_2)(-).$$

Diese ist jedoch der sog. Ellsner'schen Reaktion gleichwertig:

$$O_2 + 2H_2O + 4Au + K8Cy = 4KAuCy_2 + 4KOH,$$

deren quantitative Richtigkeit Maclaurin**) nachwies.

2) Die andere Ansicht nach Traube ist von Bodlaender an der Bergakademie zu Clausthal***) ausgegangen. Er zeigt zuerst, in Uebereinstimmung mit Maclaurin und mir, dass die Reaktion

$$H_2O + 2Au + 4KCy = 2KAuCy_2 + 2KOH + H_2,$$

welche Macarthur zur Erklärung der Lösung

*) Chemische Energie, p. 956.
**) Jour. Chem. Soc. Vol. l. XIII, p. 728.
***) Zeitschr. für angewandte Chemie, 1896, p. 583.

des Goldcyanids in Cyanidlösungen vorschlug, nicht richtig ist. Ausserdem behauptet er, dass die sog. Ellsner'sche Reaktion thatsächlich in zwei Stufen vor sich geht.

a) der Wasserstoff, welcher sich nicht nach Macarthur's Reaktion bildet, ist bei Anwesenheit von Kaliumcyanid, Wasser, Gold und Sauerstoff potential Null, und ein Molekül des Sauerstoffes verbindet sich direkt mit zwei Atomen entstehendem Wasserstoff und bildet Wasserstoffsuperoxyd, während sich zwei Atome Gold lösen, also:

$$O_2 + 2H_2O + 2Au + 4KCy$$
$$= 2KAuCy_2 + 2KHO + H_2O_2.$$

2. Hierauf trennt sich allmählich das Wasserstoffsuperoxyd in Hydroxyl und verursacht die Lösung von zwei weiteren Atomen Gold, nämlich:

$$H_2O_2 + 2Au + 4KCy = 2KAuCy_2 + 2KHO.$$

Das Ergebnis dieser beiden Reaktionen ist natürlich dasselbe wie bei der Ellsnerschen Reaktion, welche genau das Endresultat ausdrückt.

Als Gold in einer durchlüfteten Cyanid-Lösung rasch gelöst wurde, entdeckte Bodlaender, dass 72,3 °/₀ des Wasserstoffsuperoxyd für die Reaktion (a) erforderlich waren; und da die Reaktion (b) wahrscheinlich ebenso viel braucht, macht dies seine Erklärung höchst wahrscheinlich.

Ausgedrückt durch Ionen, stellen sich die Reaktionen (a) und (b) wie folgt dar:

$$a)\ O_2(\pm) + 2H_2O(\pm) + 2Au(\pm) + 4K(+) + \pm 4Cy(-)$$
$$= 4K(+) + 2AuCy_2(-) + 2OH(-) + H_2O_2(\pm).$$

$$b)\ H_2O_2(\pm) + 2Au(\pm) + 4K(+) + 4Cy(-) = 4K(+) + 2AuCy_2(-) + 2OH(-).$$

Der Weg der Ionen durch die Lösung ist derselbe wie im ersten Falle. Im übrigen scheint die zweite Erklärung die wahrscheinlichere zu sein, obwohl jede mit sehr vielen Thatsachen übereinstimmt.

Gemäss jeder dieser neuen Ansichten stimmt die neue Theorie quantitativ mit den Versuchsergebnissen überein, bietet aber zuerst eine übereinstimmende Erklärung der Zufalligkeiten.

Sie ist der überlegenen elektromotorischen Kraft des Sauerstoffs zu verdanken (oder einigen anderen elektro negativen Ionen, wie OH(—), Cl(—), Br(—) etc.) im Verein mit der Fähigkeit des Goldes, mit Cyan komplexe Ionen zu bilden.

Wenn nicht die beiden Enden des Goldstreifens in zwei getrennte Cyanidlösungen tauchen, sondern der Streifen in dieselbe Lösung taucht, welche etwas gelösten Sauerstoff enthält, kann dieselbe elektrolytische Wirkung vor sich gehen als ein Fall der lokalen Wirkung, denn das Paar

$$\frac{Au : KCy}{OH : Au}$$

ist immer möglich, wenn das Gold im Kurzschlussstrom sich befindet.

Als ich diese Untersuchung im Jahre 1896 begann, hatte ich eine weit grössere Ausdehnung der Versuche als hier angedeutet im Auge, und der Verlauf der praktischen Ausführung hat viele andere interessante Fragen gezeitigt, von denen einige noch nicht gelöst sind; aber die fortwährenden und dringenden Unterbrechungen meiner Arbeit machten es unmöglich, das Werk in grösserem Umfange auszuarbeiten.

IV. Schlüsse.

Welches auch immer die Natur der Einwendungen sein mag, welche gegen die endgültige Annahme der modernen elektrolytischen Theorie in ihrer gegenwärtigen Form erhoben werden mögen, so sind, glaube ich, aus den bisherigen Betrachtungen folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Dass die neue elektrolytische Theorie in bemerkenswert vollkommener Weise den Grund für den Verbrauch der in Cyanidlösungen befindlichen Metalle als eine Folge der elektromotorischen Kraft ausdrückt, welche sie in sauren Lösungen darbieten.

2. Dass sie die einzige jemals aufgestellte Theorie ist, welche Aufschluss über die merkwürdige Aberration der Cyanidlösungen von allen gewöhnlichen chemischen Analogieen giebt.

3. Dass sie in vollkommener Weise die Ursache für die Reaktionen erklärt, welche entstehen, wenn Gold, Silber und andere Metalle gelöst und aus den Cyanidlösungen gefällt werden.

4. Dass die Bestimmung der elektromotorischen Kraft der Metalle in Cyanidlösungen unter verschiedenen Umständen ein Bestimmungsmittel liefert, das von grossem praktischen Werte ist zur Bestimmung der Richtung und Intensität chemischer Reaktionen unter bestimmten Bedingungen.

5. Dass die Differenzen der elektromotorischen Kraft der Metalle in verdünnten Cyanidlösungen nicht die Ansicht von der

sogen. »Verwandtschaft von Gold und verdünnten Cyanidlösungen« unterstützen.

6. Es ist wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit von äusseren elektromotorischen Kräften eine durchlüftete Lösung unter $\frac{M}{10000}$ oder 0,00065 % auf metallisches Gold ohne Wirkung ist.

7. Dass für alle praktischen Versuche eine durchlüftete Cyanidlösung von weniger als 0,001 % auf metallisches Gold nicht einwirkt.

Diese Untersuchung hat scheinbar von der praktischen Seite der Cyanidprozesse abseits geführt; doch hoffe ich, dass sie anderen von Nutzen sein wird, welche sich Jahre lang gemüht haben, um einige der dunkelsten Fragen aufzuklären, welche jemals den menschlichen Geist beschäftigten, denn ich bin fest überzeugt, dass eine solche Arbeit stets vom grössten praktischen Nutzen ist. Die Worte Ostwald's haben sich heute bewahrheitet: »Die Wissenschaft von heute ist die Praxis von morgen!«

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger.*

Theoretische Untersuchungen und Abhandlungen.

Mehr und mehr bürgern sich die durch Arrhenius und andere begründeten theoretischen Anschauungen bei den Forschern auf elektrochemischem Gebiete ein, und nur vereinzelt werden Stimmen dagegen laut. So wendet sich G. Platner[1]) in seiner Abhandlung zur Theorie der Elektrolyse in scharfer Weise gegen diese allgemein angenommenen Anschauungen, während R. Pauli[2]) die Dissociationstheorie auf Grund seiner Berechnung des Abstandes der Ionen in der Lösung, wobei er zu widersprechenden Resultaten gegenüber der Dissociationstheorie kommt, glattweg ablehnen zu müssen glaubt. Auch L. Kahlenberg[3]) gelangt durch den Vergleich von bei Leitfähigkeitsmessungen und Gefrierpunkts- resp. Siedepunktsbestimmungen erhaltenen Zahlen zu der Verwerfung der Dissociationstheorie. Interessante Aufschlüsse über die chemische Natur der Elektrolyte liefern immer wieder von neuem die Leitfähigkeitsuntersuchungen. P. Walden[4]) hat die Leitfähigkeit von Kaliumsilbercyanid, Kaliumquecksilbercyanid, Kaliumzinkcyanid, Kaliumkadmiumcyanid, Nitroprussidnatrium, Kaliumnickelcyanid, Kaliumplatinsulfocyanid und Kaliumkobalticyanid gemessen und gefunden, dass alle diese Salze der Ostwaldschen Valenzregel gehorchen, also wirkliche komplexe Salze und nicht etwa Doppelsalze vorstellen. G. Bredig[5]) hat durch die Bestimmung der Leitfähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung und durch die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden sowie der Ionenwanderung festgestellt, dass das Wasserstoffsuperoxyd eine schwache Säure ist. Eine auffällige Beobachtung hat F. Kohlrausch[6]) gemacht, wonach die Leitfähigkeit der Chlorverbindungen des Platins durch die Einwirkung des Lichtes ganz bedeutend erhöht wird. Der Grund dieser Erscheinung ist eine durch das Licht veranlasste hydrolytische Spaltung. Aehnlich verhält sich das Zinnchlorid, nur wirkt hier nicht das Licht, sondern längeres Stehenlassen hydrolysierend auf die Lösung ein. F. Kohlrausch und M. E. Maltby[7]) haben von neuem Untersuchungen über das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkalichloriden und -Nitraten, sowie Jodaten durchgeführt, mit der Absicht, eine möglichst grosse Genauigkeit auch bei sehr verdünnten Lösungen zu erreichen. Dies ist ihnen durch besondere Apparate auch aufs beste gelungen. Von den erhaltenen Resultaten ist bemerkenswert, dass die Temperaturkoeffizienten der angewandten Chloride und Nitrate additive Eigenschaften besitzen, indem $Cl - NO_3 = 0{,}0007$, $Na - Ka = 0{,}0010$, $Li - Ka = 0{,}0013$. Die Werte für die Ionenbeweglichkeit in unendlicher Verdünnung, die Kohl-

[1]) Diese Zeitschr. VIII. 8.
[2]) Diese Zeitschr. VIII. 73.
[3]) Journ. of. phys. Chem. 5, 339.
[4]) Zts. anorg. Chem. 23, 372.
[5]) Zts. f. E. Ch. VII. 622.
[6]) Zts. phys. Chem. 23, 257.
[7]) Wissenschaftl. Abh. der Phys. Techn. Reichs-Anst. Bd. 3, 155 und Sitzungsber. d. Berl. Akad. 8. Nov. 1900, 1.

rausch gefunden hat, weichen von denen van 't Hoff's nur unbedeutend ab. Dagegen hat sich herausgestellt, dass die von Ostwald und Bredig gemachte Annahme, es seien die Salze bei gleichen Verdünnungen auch gleich weit dissociiert, nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Auch gestatten die drei bekannten Verdünnungsformeln von Ostwald, Rudolphi und van 't Hoff keine Berechnung der verschiedenen Leitfähigkeiten, diese lässt sich aber durchführen unter Benutzung einer neuen, von Kohlrausch aufgestellten Formel. Ueber die Berechnung der Leitungsfähigkeit wässeriger Lösungen von Salzsäure und Schwefelsäure handelt eine Arbeit von J. Barnes[8]), worin konstatiert wird, dass dieselbe bis zu 0,3 % stimmende Werte liefert. Eine weitere Arbeit von J. Barnes[10]) handelt über die Berechnung der Erniedrigung des Gefrierpunkts in Mischungen von Elektrolyten, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Salzsäure mit Hilfe der Ionisationskoeffizienten. Die Leitfähigkeit von Bromanilsäure und Chloranilsäure hat C. Fiorini[9]) gemessen. Ueber den Einfluss von Nichtelektrolyten auf das Leitvermögen von Elektrolyten handelt eine Arbeit von A. Hautzsch[11]). Durch Aenderung des Leitvermögens nach Zusatz von Nichtelektrolyten hat Hautzsch nachzuweisen versucht, dass auch in wässeriger Lösung Molekularverbindungen solcher Elektrolyte mit Nichtelektrolyten vorhanden sind. Dies ist besonders bei Silbersalzen der Fall, indem eine Silberlösung durch Zusatz von Pyridin oder Thioharnstoff eine Depression der Leitfähigkeit um 30—40 % erfährt. Diese Verminderung glaubt Hautzsch der Bildung von komplexen Ionen und nicht der Entstehung nichtdissoziierter Verbindungen zuschreiben zu müssen, wie er auch die übrigen Ionen als mit Wasser verbunden auffasst.

In einer Abhandlung über das Dissociationsgesetz der starken Elektrolyte bespricht O. Sackur[12]) die von Jahn angestellten Ueberlegungen und Versuche, durch welche die Abweichung der starken Elektrolyte vom Ostwald'schen Verdünnungsgesetz erklärt werden soll. Das Resultat dieser Versuche besteht darin, dass die starken Elektrolyte mit der Zunahme der Konzentration eine erhöhte Ionenbeweglichkeit aufweisen. Eine Uebersicht über die Dissociationskraft verschiedener Lösungsmittel giebt H. C. Jones[13]).

In didaktischer Beziehung wichtig sind eine Reihe von Publikationen, in denen die elektrochemische Theorien betreffende Vorlesungsexperimente und Anschauungsmittel behandelt werden. So haben A. A. Noyes und A. A. Blauchard[14]) zur Demonstration der elektrolytischen Dissociationstheorie und der Gesetze des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit eine Reihe von Experimenten angegeben, die sich in der Vorlesung leicht ausführen lassen und das Gesagte anschaulich zu machen geeignet sind. W. S. Miller und F. B. Kenrick[15]) beschreiben Versuche, vermittelst deren Leitfähigkeitsmessungen, Elektrolysen, das Verdunnungsgesetz etc. demonstriert werden können. Dieselben Verfasser veröffentlichen auch ein Modell zur Ionenbewegung[16]). Ein weiteres Modell zur Demonstration von Ionenbeweglichkeiten und Ueberführungsmessungen ist von B. D. Stenle[17]) angegeben worden. Auch Abegg[18]) hat einen Apparat zu diesem Zwecke beschrieben. Derselbe Forscher hat eine neue Methode zur Bestimmung von Ionenbeweglichkeiten ausgearbeitet[19]). Eine sehr interessante Versuchsanordnung zur Demonstration des elektrolytischen Lösungsdruckes hat W. Palmaer[20]) angegeben, bei welcher er Quecksilber durch viele feine Oeffnungen in eine Merkurosalzlösung ausfliessen lässt und die Konzentrationsänderung an der Tropfröhre und am Boden des Gefässes bestimmt. E. Rieger[21]) hat die Ueberführungszahlen einer Anzahl von Doppelsalzen mittelst eines neuen, sehr zweckmässigen Apparates gemessen, um die Komplexität derselben festzustellen.

Die Dielektrizitätskonstanten einiger Körper der Pyridin- und Piperidinreihe sind von R. Ladenburg[22]) nach Drude's Methode bestimmt worden. G. Vaillant[23]) hat mittelst des Spektrophotometers von Gony die Färbung der Permanganate von Kalium, Barium und Zink gemessen und festgestellt, dass die Farbung bei völlig dissociierten Lösungen in allen drei Fällen die gleiche ist, während sie bei nicht voll-

---

8) Diese Zeitschr. VII. 195.
9) Zts. f. phys. Chem. 38, 504.
10) Diese Zeitschr. VII. 170.
11) Zts. anorg. Chem. 25,4.
12) Zts. f. E. Ch. VII. 471.
13) Amer. Chem. Journ. 25, 232.
14) Journ. amer. chem. Soc. 22. 726.
15) Journ. of phys. Chemistry 4. 599.
16) Ztschr. f. phys. Chem. 35. 440.
17) Ztschr. f. E. Ch. VII. 729.
18) Ztschr. f. E. Ch. VII. 1012.
19) Ztschr. f. E. Ch. VII. 618.
20) Ztschr. f. E. Ch. VII. 287.
21) Ztschr. f. E. Ch. VII. 863 u. 872.
22) Ztschr. f. E. VII. 815.
23) Comptes rendus 133. 367.

ständiger Dissoziation abhängig ist von dem gleichzeitig in Lösung befindlichen, nicht gefärbten Ion. Das Verhalten der Bleisalze in Lösungen hat C. v. Linde[24]) studiert und gefunden, dass das Bleichlorid nach 2 Formeln dissoziiert ist, nämlich

$$PbCl_2 = PbCl^+ + Cl^-$$
$$PbCl^+ = Pb^{++} + Cl^-$$

Weiterhin konnte er feststellen, dass durch Zusatz von Kaliumchlorid resp. Salzsäure komplexe Verbindungen Ka_2PbCl_4 resp. H_2PbCl_4 entstehen. H. v. Oettingen[25]) hat nachgewiesen, dass die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren von der Wasserstoffionenkonzentration der betreffenden Säuren beeinflusst wird, indem die Zeitdauer zwischen der Mischung mit Säure und der eintretenden Trübung eine logarithmische Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration darstellt.

Eine sehr umfangreiche Arbeit über die elektromotorische Kraft der Metalle in Cyanidlösungen hat S. B. Christy[26]) veröffentlicht. In der Einleitung schildert er in kurzem die geschichtliche Entwicklung der Grundlagen der theoretischen Elektrochemie und bekennt sich im Grossen und Ganzen zu den Theorien von Ostwald und Nernst. Ueber das elektromotorische Verhalten von Stoffen mit mehreren Oxydationsstufen handeln zwei Arbeiten von R. Luther[27]). Um die Löslichkeit von Schwermetallsalzen geringer Lösungsfähigkeit festzustellen, hat Cl. Immerwahr[28]) die Potentiale gemessen, welche die betreffenden Metalle in Suspensionen ihrer schwerlöslichen Salze annehmen und nach der Nernst'schen Potentialformel dann die entsprechenden Konzentrationen ausgerechnet. Die Messungen von A. Thiel[29]) über das Potential des Silbers in Mischungen von Bromsilber mit Rhodansilber zeigten aus der Potentialkurve, dass beide Salze nur unvollkommene Mischbarkeit besitzen. Die von Hurmuzeska gefundene Thatsache, dass zwischen einer magnetisierten und einer nicht magnetisierten Eisenplatte eine bestimmte elektromotorische Kraft auftritt, hat R. Paillot[30]) bei grösseren magnetischen Feldstücken geprüft und gefunden, dass die elektromotorische Kraft bis zu einem Maximum ansteigt. Die verschiedenen Bestimmungen der elektromotorischen Kraft der Clark-Zelle liefern Werte, welche um 2 Einheiten der 3. Stelle differieren. H. S. Cahart veröffentlicht eine Zusammenstellung der bisherigen Messungen dieser Zelle und seine eigenen Bestimmungen, welche ihm den Wert 1,4333 Volt lieferten. Gegen die von Cohen[31]) behauptete Unbrauchbarkeit des Weston'schen Kadmiumnormalelementes als Spannungsnormale wenden sich W. Jaeger und St. Sindeck[32]) und geben gleichzeitig an, dass man, um zeitliche Aenderungen des Elements auszuschliessen, ein etwa 13prozentiges Cadmiumamalgam anwenden muss. Einen Beitrag zur Theorie des Akkumulators liefert E. Abel[33]), in welchem er den Akkumulator als eine Konzentrationskette bezüglich der vierwertigen Blei-Ionen auffasst. Ueber Gleichgewichtszustände an Gaselektroden mit Sauerstoff und Chlorgas handelt eine Mitteilung von E. Bose[34]). Derselbe Autor stellte fest[35]), dass der bisher angenommene Wert von 1,08 Volt für die elektromotorische Kraft, welche der reversiblen Bildung von Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas entspricht, zu niedrig ist. Als obere Grenze ist 1,1542 Volt, als untere 1,1242 Volt anzunehmen. Weiterhin fand er bei diesen Untersuchungen eine neue lichtempfindliche Elektrode, welche er erhielt, als er verdünnte Schwefelsäure mit Goldelektroden zersetzte. Dabei wird die positive Elektrode von einer rötlich gelben, anscheinend von einer colloidalen Schicht bedeckt und lichtempfindlich. Interessant ist nun die von Bose festgestellte Thatsache, dass bei Belichtung mit einem Bogenlicht die elektromotorische Kraft der Kette sinkt, um im Dunkeln wieder anzusteigen, während bei Beleuchtung mit rotem Licht das Umgekehrte der Fall ist. Ueber die Autoxydation und ihren Zusammenhang mit der Theorie der Ionen und der galvanischen Elemente verbreitet sich in längerer Ausführung F. Haber[36]).

Von elektrolytischen Untersuchungen allgemeinen theoretischen Interesses sind folgende zu erwähnen. Bei der Elektrolyse von Schwefelalkalien treten nach den Beobachtungen von K. Koelichen[37]) und Küster Stromschwankungen ein, welche einen periodischen Verlauf nehmen. Dieselben beruhen auf der Abscheidung und Wiederauflösung von Schwefel an der Anode und sind von

24) Ztschr. anorg. Chem. 26. 129.
25) Ztschr. phys. Chem. 32. 1.
26) Dies. Zeitschr. VIII 49, 95, 104, 133. 159.
27) Ztschr. f. phys. Ch. 34. 488, 36. 384.
28) Ztschr. f. E. VII. 477.
29) Ztschr. f. E. Ch. VII. 305.
30) Comptes rendus 131. 1194.
31) Ztschr. phys. Ch. 34. 621.
32) Ztschr. phys. Ch. 35, 98.
33) Ztschr. f. E. Ch. VII. 731.
34) Ztschr. f. E. Ch. VII. 817.
35) Ztschr. f. E. Ch. VII. 672.
36) Ztschr. f. E. VII. 444.
37) Zts. f. E. VII. 629.

der Natur der Lösung, der Stromdichte, der Temperatur, der Grösse und Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode (ob glatt oder rauh) und noch anderen, nicht festgestellten Bedingungen abhängig. Aehnliche Erscheinungen konstatierte Coehn[38]) bei der elektrolytischen Herstellung von Amalgamen. E. H. Riesenfeld[39]) hat Falle untersucht, bei denen ein Elektrolyt in 2 nicht mischbaren, übereinander geschichteten Lösungsmitteln verteilt, der Elektrolyse unterworfen wurde. Die von der Theorie vorausgesagte Konzentrationsänderung an den beiden Grenzflächen trat ein. Bemerkenswert sind die von O. Urbach (Dissert. Giessen) unternommenen Versuche, paramagnetische und diamagnetische Metalle unter dem Einfluss eines starken magnetischen Kraftfeldes elektrolytisch abzuschneiden. Er hat gefunden, dass Eisen-, Nickel- und Kobaltniederschläge rascher von der Unterlage abreissen, als ohne magnetische Einwirkung und zwar infolge des Druckes der Kraftlinien. Wismut erfuhr keine Beeinflussung durch den Magnetismus. Interessant ist ferner, dass die unter der magnetischen Wirkung stehenden elektrolytischen Lösungen, durch welche schwache Ströme geleitet wurden oder welche auf andere Substanzen reagierten, Rotationen zeigten, die von der Stromrichtung abhängen. Durch Innehaltung bestimmter Zersetzungsspannungen gelang Coehn[40]) die Oxydation des Acetylens in alkalischer Lösung zu Ameisensäure, in schwefelsaurer Lösung zu Essigsäure. Einen elektrochemischen Phonographen, derauf elektrolytischen Zersetzungen beruht, haben W. Nernst und R. v. Lieben[41]) konstruiert. Eine Methode zur Bestimmung der Stromverteilung auf Elektrodenflächen hat K. Norden[42]) ausgearbeitet. Sie verwendet eine Lösung von Kupfersulfat und Zinksulfat, aus welcher der Strom nach Ueberschreitung der Zersetzungsspannung des Zinks beide Metalle in Verhältnissen abscheidet, die durch die Stromdichte bestimmt werden und sich durch die Farbe des Niederschlages feststellen lassen. Die Existenz des Ammoniumamalgams hat A. Coehn[43]) dadurch nachgewiesen, dass er durch bei 0° hergestelltes Ammoniumamalgam metallisches Zink an einer Goldelektrode ausscheiden konnte, was mit Wasserstoff nicht gelingt. Die Elektrolyse geschmolzener Salze behandelt in längerer theoretischer Auseinandersetzung R. Lorenz[44]). Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod[45]) haben das elektrochemische Aequivalent des Silbers und des Kupfers bestimmt. Ersteres ergiebt sich zu 0,0011172 g, letzteres zu 0,0003292 g, die Ionenladung F zu 96610 Coulomb.

Angefügt sei noch, dass W. Kaufmann auf der 73. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Hamburg einen Vortrag über die Entwicklung des Elektronenbegriffes hielt. Diese von den Physikern gegebene Anschauung dürfte in Chemikerkreisen grossen Widersprüchen begegnen. In seiner Abhandlung: Ueber die Fortpflanzung der elektrischen Kraft weist G. Platner[46]) auch die Elektronentheorie ab und gelangt auf Grund der Maxwell'schen Theorie zu neuen Anschauungen über die Elektrolyse.

[38]) Zts. f. E. VII. 633.
[39]) Zts. f. E. Ch. VII. 645.
[40]) Zts. f. E. Ch. VII. 681.
[41]) Zts. f. E. Ch. VII. 533.
[42]) Zts. f. E. Ch. VII. 309.
[43]) Zts. anorg. Chem. 25, 430.
[44]) Zts. f. E. Ch. VII. 753.
[45]) Zts. f. phys. Chem. 32, 321.
[46]) Diese Zeitschr. VII. 241.

(Fortsetzung folgt.)

REFERATE.

Neue Akkumulatorenkonstruktionen. (El. World and Engineer No. 26. S. 1108.)

Die Veröffentlichungen der amerikanischen Patentschriften zeigen das fortgesetzt lebhafte Interesse, welches für Verbesserungen an Akkumulatoren besteht. So sind kürzlich W. J. Buckley drei Patente auf neue Formen von Akkumulatorenbatterien erteilt worden. Eine derselben ist eine Hochspannungsbatterie. Bei dieser addiert sich die elektromotorische Kraft jedes Plattenpaares zu der des benachbarten und eine Anzahl von Paaren sind in einem allen diesen Elementen gemeinsamen Kasten enthalten. Dieser Behälter ist durch wasserdichte metallische Scheidewände in Abschnitte geteilt; an einer Seite einer Scheidewand und in metallischer Verbindung damit befindet sich eine positive Platte, an der andern Seite eine negative Platte. Diese Platten reichen nicht ganz bis zum Boden des Behälters herab, so dass der Elektrolyt in

einer einzelnen Abteilung in Verbindung ist mit den zwei Scheidewänden derselben und den zwei Seiten der darin befindlichen beiden Platten.

Ein zweites Patent beschreibt eine aus einer Anzahl ähnlicher Platten gebildete Batterie, bei der die Platten nahe den Rändern jedes Paares durch ein fortlaufendes Metallband getrennt sind. Es können dafür beliebige flache Platten oder Gitter benutzt werden, die einen festen metallischen Kern haben oder sonst wasserdicht gemacht sind, für den Fall, dass die einzelnen Elemente in Serie geschaltet werden sollen. Wenn aber die Platten in einen Behälter gebracht werden sollen, der einen allen diesen Platten gemeinsamen Elektrolyt enthält, also bei paralleler Schaltung, dann ist die Wasserdichtheit der Platten kein wesentliches Erfordernis. In dem zwischen den Platten durch das trennende Metallband gebildeten Zwischenraum befindet sich gepulverte oder körnige Kohle, z. B. Holzkohle. Nach den Angaben Buckley's besitzt die Holzkohle, welche als Scheidemittel benutzt wird, die Eigenschaft, in hohem Grade Gase zu absorbieren. Das Gas wird, ebenso schnell wie es entwickelt wird, von der Kohle absorbiert, und trotzdem Holzkohle in gewissem Grade ein elektrischer Leiter ist und eine Potentialdifferenz zwischen der Kohle und den metallischen Elektroden besteht, welche eine geringe lokale Aktion in der Zelle bewirken kann, soll der durch die Benutzung von Holzkohle gewonnene Vorteil dieses Bedenken mehr als ausgleichen.

Das dritte Patent Buckley's betrifft eine aus übereinandergelegten Trögen gebildete Batterie; die Tröge sind durch ein Isoliermaterial in Form eines Rostes getrennt. In den Querstäben des Rostes befinden sich schmale Einschnitte, um den Elektrolyt durchzulassen; die Abteilungen des Rostes sind mit Koks und Bleioxyd angefüllt. Eine Anzahl solcher Trogelemente sind zu einer Zelle zusammengebaut. Der unterste Trog ruht in einem passend geformten Holzgestell; ein ähnliches ist über dem obersten Trog konvex angeordnet, und beide Holzgestelle sind durch Bolzen mit einander verbunden.

Ein G. W. Hough patentierter Akkumulator besteht aus Platten von halbkreisförmiger Gestalt mit Gruben, die durch Querrippen gebildet sind, zur Aufnahme des aktiven Materials; der Raum zwischen den Rippen wird ganz mit dieser Füllmasse ausgestopft. Die Platten sind in horizontaler Lage angeordnet, die negativen, ebenso wie die positiven, bilden je einen Halbcylinder, das Ganze stellt einen Cylinder dar mit zwei elektrisch getrennten Hälften. Leitende Ansätze sind an den Ecken jeder Hälfte angebracht.

Eine neue Konstruktion des Holländers C. L. R. E. Menges ist zellenförmig ausgebildet, und in jedem Abteil befinden sich nur Platten einer Polarität. In seiner einfachsten Form besteht der Behälter aus einer Anzahl Kammern, die durch nichtleitende durchdringbare Scheidewände getrennt sind. In einer Kammer befinden sich zwei positive Platten, je eine in Berührung mit einer Scheidewand, und in jeder benachbarten Kammer zwei negative ebenso in Berührung mit den zugehörigen Scheidewänden u. s. w. Für die praktische Ausführung sollen die nichtleitenden durchdringbaren Scheidewände aus einem Trägergestell von Isoliermaterial bestehen mit Kanälen und Oeffnungen, die mit einer porösen, nichtleitenden Masse gefüllt sind, und mit aktivem Material an beiden Seiten.

Der Akkumulator von V. G. Apple ist ein aus zwei Zellen gebildetes Element. Ein Kasten aus Blei oder einer Legierung enthält in der Mitte eine Scheidewand von gleichartigem Material, sodass zwei Abteilungen gebildet sind. Die inneren Flächen jeder Abteilung sind mit Auszackungen zur Aufnahme von aktiver Masse versehen, nach dessen Anbringung noch Raum für den Elektrolyten gelassen ist. Jede dieser Zellen soll 4 Volt geben.

Wilson H. Abbey und Jacob Altmos benutzen gerippte Platten in horizontaler Lage, die abwechselnd an einer der beiden Seiten befestigt sind, sodass sie ein System von parallelen Fächern mit dazwischen befindlichem Kropfgerinne bilden. Die Längsrippen enthalten in Zwischenräumen Spannen, wodurch Oeffnungen für die Zirkulation des Elektrolyts vorgesehen sind und zugleich das Gefüge durch die Querstärke zwischen den Rippen Festigkeit erhält. Die durch die Rippung gebildeten Rinnen sind mit aktiver Masse gefüllt und hierauf die entgegengesetzten Enden der Platten in geschmolzenes Blei getaucht, sodass das Element davon eingeschlossen ist. Natürlich ist die unterste Platte nicht durchlöchert. —z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. — Société anonyme suisse de l'industrie électrochimique »Volta« in Genf, Schweiz. — D. R. P. 116 411.

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des erzeugten Chlors ausserhalb des elektrolytischen Apparates in regelbarer Weise mit einem Teil des erzeugten Wasserstoffes verbindet, um die gerade notwendige Menge Salzsäure zur Zerstörung der in den Anodenkammern auftretenden Sauerstoffverbindungen des Chlors zu erhalten, und die so erzeugte Salzsäure kontinuierlich in die Kammer einführt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat, der mit einem oder mehreren elektrolytischen Apparaten verbunden werden kann, besteht aus einer Glocke oder dgl., die einen Teil des erzeugten Wasserstoffes aufnimmt und in regelbarer Weise mit einem aus einem allseitig geschlossenen Brenner bestehenden Chlor-

wasserstofferzeuger in Verbindung steht, in welchen durch eine geeignete Rohrleitung ein Teil des erzeugten Chlors eingeführt und aus welchem die erzeugte Salzsäure durch ein geeignet angebrachtes Rohr in den Apparat zurückgeleitet wird.

Diaphragma für Zweiflüssigkeitsbatterien. — Jean Pierre Fontaine in Paris. — D. R. P. 116412.

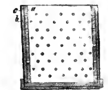


Fig. 123.

Das Diaphragma besteht aus einem gelochten Celluloidcylinder *a*, der mit Pappe *b* umkleidet ist, die wieder eine Gewebeschicht *c* bedeckt. Der Celluloidcylinder stützt die Pappschicht and verhindert zusammen mit der Gewebeschicht ein Anschwellen und Zerfallen der Pappschicht. Das Diaphragma eignet sich besonders für Zweiflüssigkeitsbatterien, bei denen die aus Salpetersäure and Natronlauge bestehenden Erregerflüssigkeiten in schwacher Verdünnung angewendet werden.

Stromleitende Verbindung zweier Elektroden mittelst eines U-förmig gezogenen, aus einem Stück bestehenden Stromleiters. — Albert Ricks in Berlin. — D. R. P. 116413.

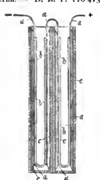


Fig. 124.

Die Schenkel des U-förmig gebogenen Stromleiters *a* werden durch elastische Körper *b* gegen die Breitseiten zweier Elektroden *c* gepresst. Die elastischen Körper können aus Hartgummi oder anderem geeigneten Stoff hergestellt werden und verschieden gestaltet sein. Ebenso kann der Stromleiter streifen- oder plattenförmige Gestalt haben.

Erregerflüssigkeit für Bleiakkumulatoren. — Pascal Marino in Brüssel. — D. R. P. 116456.

Die Erregerflüssigkeit besteht aus Phosphorsäure oder einer anderen, durch die Verbindung des Phosphors mit Sauerstoff gebildeten Säure, welcher in kleinen Mengen unterphosphorige Säure zugesetzt wird, um eine vollständige Reduktion des im Elektrolyten vorhandenen Bleisuperoxyds herbeizuführen.

Verfahren zur Herstellung von Thermosäulen auf galvanischem Wege. — Barach Jonas in Berlin. — D. R. P. 116675.



Fig. 125.

Ein aus nicht leitendem Stoff bestehender Stab von beliebigem Querschnitt *c* wird mit einer ihn schraubengangartig umlaufenden flachen Rinne versehen. In diese Rinne werden die das Thermoelement bildenden Metalle bezw. Metalllegierungen auf galvanischem Wege derart niedergeschlagen, dass die eine Längshälfte des Stabes mit dem einen, die andere Längshälfte mit dem anderen Metall versehen ist. In die schraubengangartige Rinne werden mehrere über einander liegende Metallschichten *a* des einen bezw. *b* des anderen Metalles so niedergeschlagen, dass die Enden zungenartig über einander greifen.

Verfahren zur Reinigung von Spiritus mittels unlöslicher Manganate und des elektrischen Stromes. — J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris. — D. R. P. 116693.

Der Spiritus wird unter Einwirkung des elektrischen Stromes mit Kalkmanganat oder erdalkalischen Manganaten oder überhaupt mit unlöslichen Manganaten behandelt. Es findet dabei eine sehr energische Oxydation statt, während der durch Elektrolyse frei werdende Wasserstoff die Aldehyde reduziert.

Verfahren zur Reduktion von Nitrokörpern. — C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. — D. R. P. 116942.

Aromatische, wie auch fette Nitrokörper lassen sich äusserst leicht und in nahezu theoretischer Ausbeute zu den entsprechenden Aminen reduzieren, wenn man dieselben in wässeriger oder alkoholisch-wässeriger Salzsäure suspendiert bezw. gelöst im Kathodenraume einer elektrolytischen Zersetzungszelle bei Gegenwart von Zinn der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.

Vorrichtung zum Befördern von Sammlerbatterien in Ladestationen. — George Herbert Condict in New-York. — D. R. P. 117390.

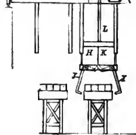


Fig. 126.

Die Aufzugsvorrichtung ist mit zwei an einer gemeinschaftlichen Windetrommel, jedoch auf deren Umfange versetzt befestigten Seilen L und K bestimmter Länge ausgerüstet, von denen das eine L den Aufzugsschlitten H trägt und das andere K mit den Greiferarmen $I J$ zum Festhalten der von den Ladetischen aufzunehmenden oder darauf abzusetzenden Batteriekästen in Verbindung steht. Beim Senken des Aufzugsschlittens zwecks Aufnahme des Batteriekastens schliessen die Greiferarme $I J$ sich selbstthätig, wenn die Abwickeldrehung der Windetrommel beim Fortbetrieb derselben in die Aufwickeldrehung übergeht, während bei entgegengesetzter Drehung der Windetrommel zwecks Freigabe des Batteriekastens die Greiferarme sich in derselben Weise selbstthätig öffnen.

Vorrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mittels Elektrizität. — Reginald John Yarnold in Streatham Hill, Surrey. — D. R. P. 117 563.

Bei den bisher zur Behandlung von Gasen mittelst Elektrizität benutzten Apparaten sind die Elektroden und Dielektriken derart angeordnet, dass sich zwischen zwei Elektroden nur ein einziger Luft- oder Gaskanal befindet oder höchstens zwei derartige Kanäle vorhanden sind, von denen je einer zwischen der betreffenden Elektrode und der zwischen beiden befindlichen dielektrischen Substanz vorhanden ist. Solche Anordnungen haben jedoch den praktisch wesentlichen Nachteil, dass die Entladungsfläche der Elektroden im Verhältnis zu dem behandelten Luftvolumen ausserordentlich gross genommen werden muss und die Stromdichte verhältnismässig niedrig ist, dass ferner ein bedeutender Spannungsabfall zwischen den Elektroden und eine Ungleichförmigkeit in der Entladung auftritt.

Bei dem neuen Apparat werden nun alle diese Nachteile dadurch vermieden, dass zwischen je einem Elektrodenpaar eine grössere Anzahl von gegenseitig isolierten, einen Luft- bezw. Gaskanal zwischen sich lassenden Dielektriken angeordnet ist, so dass diese Gaskanäle mit den Dielektriken zwischen den benachbarten Elektroden abwechseln.

Infolge dieser Anordnung wird eine hohe Potentialdifferenz und eine gleichförmige Entladung und infolge dessen ein höherer chemischer Wirkungsgrad erzielt.

Sammlerelektrode. — Emil Topp in Berlin. — D. R. P. 117 749.

Die wirksame Masse wird von einem aus leichtem, nicht leitendem Stoff bestehenden und gitterartig durchbrochenen Rahmen getragen. Letzterer besteht aus zwei Hälften, die in geeigneter Weise zusammengehalten werden. Es wird zunächst auf das Gitter der einen Rahmenhälfte ein fein gelochtes dünnes Bleiblech gelegt, sodann die Masse eingedrückt, diese darauf mit einem gleichen Bleiblech bedeckt und auf letzteres endlich die zweite Rahmenhälfte gelegt. Sobald die Bleibleche, welche sowohl zur Stromleitung wie zum Zusammenhalten der Masse dienen, schadhaft geworden sind, werden sie durch neue ersetzt.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Brüsch, Dr. W., Oberlehrer. **Leitfaden der Elektricität im Bergbau.** Mit 141 Abbildungen im Text. Leipzig 1901. Druck und Verlag von B. G. Teubner. Preis geb. 5 M.

Der Bergbau der heutigen Zeit unterscheidet sich von dem, wie er noch vor wenigen Jahrzehnten ausgeübt wurde, in ganz hervorragender Weise. Während man damals ausschliesslich die Dampfkraft verwendete, hat sich heutzutage eine eingehende Verwendung der Elektricität angebahnt. Und es ist deshalb für jeden Berg- und Hütteningenieur eine eingehende Kenntnis der Methoden, bei welchen die Elektricität im Bergbau zur Anwendung gelangt, absolut nötig. Im vorliegenden Werke sind nun die Erfahrungen, sowie die Apparate, Maschinen und Vorrichtungen, die der Berg- und Hütteningenieur sich heutzutage insbesondere zu Nutze machen muss, in eingehender Weise geschildert. Das Werk ist in Form von Vorträgen gehalten und es dürfte sich auch aus diesem Grunde ganz besonders für den Gebrauch des Studierenden eignen. Zahlreiche Abbildungen schmücken dasselbe und tragen wesentlich zur Erhöhung des Verständnisses bei. Die Ausstattung ist eine in jeder Hinsicht vorzügliche und es sei daher allen unsern Lesern zur eingehenden Beachtung empfohlen, umsomehr, da ja zwischen der Elektrochemie und dem Bergbau viele und innige Beziehungen bestehen.

Lorenz, Prof. Dr. phil. Richard. Elektrochemikers Praktikum. Göttingen. Verlag von Vandenhoek & Ruprecht.

Das vorliegende Werk soll den Anfänger in das elektrochemische Praktikum einführen und es sind zu diesem Zwecke in erster Linie die Arbeiten mit den zur Elektrolyse dienenden Apparaten beschrieben. Die Elektrolyse selbst, bei welcher ein grosser Teil dieser Apparate benutzt wird und die allein hinreichende Uebung mit denselben gewähren würde, ist nur auf verhältnismässig kleinem Raume abgehandelt, wobei sich der Verfasser fast durchweg an die Arbeiten von Classen hält, während andere wichtigere Apparate, wie z. B. das Universalstativ von Klobukow, nicht angeführt sind. Auch die technische Elektrochemie ist in diesem Werke etwas schlecht weggekommen; insbesondere ist das Arbeiten mit Dynamomaschinen, die Anlage kleinerer technischer Betriebe u. s. w. garnicht berücksichtigt und die Stelle des Werkes, welche vom Lichtbogenofen handelt (S. 89), ist so gehalten, dass der Anfänger absolut nichts daraus profitieren kann. Insbesondere ist es absolut nicht einzusehen, was der Satz, der sich im Prospekt der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt findet: »Auf Wunsch wird der Apparat für stärkere Ströme eingerichtet« in einem Uebungsbuche für Anfänger zu thun hat. Die in der Praxis wenig vorkommenden, rein physikalischen Messungen sind dagegen in viel zu ausgedehntem Masse berücksichtigt. Das Werk wird daher für alle die ein zuverlässiger Führer sein, die weniger für die Technik als vielmehr für physikalisch-chemische Methoden eine Anleitung zu besitzen wünschen.

Vogel, Prof. J. H. Acetylencentralen. Gemeinverständliche Darstellungen des zeitigen Standes der Beleuchtung ganzer Ortschaften mit Acetylen. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marhold. Preis 4 M.

Die Beleuchtungstechnik ist seit der Einführung der Acetylenbeleuchtung in ein neues Stadium getreten, und insbesondere hat man mit der Beleuchtung von Ortschaften durch Acetylen schon wesentliche Fortschritte

erzielt. Infolge dieses Umstandes wird es in vielen Fällen sowohl für den Techniker, der derartige Anlagen auszuführen hat, wie für die Vertreter von Gemeinden, sowie überhaupt für den Beleuchtungs-Ingenieur nötig sein, sich mit dem gegenwärtigen Stande der Frage der Beleuchtung von Orten mit Acetylen vertraut zu machen. Hierfür dürfte das vorliegende Werk ganz der geeignete Führer sein. Es enthält eine Beschreibung der Herstellung des Acetylens aus Carbid sowie eingehende Angaben über Gewinnung, Handel, Transportvermittlung, Gasausbeute aus Carbid u. s. w.; ferner wichtige Angaben über das Acetylen selbst, seine Eigenschaften und Verwendung, endlich eine ganz neue Darstellung der Anlage von Acetylencentralen, der mannigfachen Verwendung des Acetylens für Beleuchtungs-, motorische und häusliche Zwecke, Betriebskostenberechnungen, Sicherheitsvorschriften u. s. w.

Bernat, D., Ingenieur, und **Scheel, Dr. phil. Carl. Wegweiser für Acetylen-Techniker und -Ingenieure.** Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marbold. Preis 3 M.

Das handliche Werkchen enthält eine übersichtliche und eingehende Darstellung aller für den Acetylentechniker wissenswerten Daten in Form eines mit Notizblättern versehenen Taschenbuches, das sicherlich bei allen Interessenten sowohl des Inhalts wie der Ausstattung wegen willkommene Aufnahme finden wird.

Wiepreeht, Otto, Raisingenieur in Breslau. **Entwerfen und Berechnen von Heizungs- und Lüftungsanlagen.** 2. Auflage. Halle a. S. 1901. Verlag von Karl Marbold. Preis 2 M.

Roozeboom, Dr. H. W. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. 1. Heft: Die Phasenlehre. System aus einer Componente. Mit 54 Abb. Braunschweig 1901. Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn. Preis geb. 5,50 M.

Der Verfasser behandelt in dem vorliegenden Werk ein bisher eigentlich sehr wenig beackertes Gebiet und stützt sich hierbei auf die Lehren von Willard Gibbs, die er unter Benutzung der ganzen einschlägigen Litteratur und auch eigener Forschung weiter fortsetzt. Sicherlich wird das Werk allen denen, die sich für diese Materie interessieren, hochwillkommen sein.

Fischer, Prof. Dr. Ferdinand. Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie. Mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie and gewerblichen Statistik für das Jahr 1900. 46. Jahrg. oder neue Folge 31. Jahrg. 1. u. 2. Abteilung: Unorganischer und organischer Teil. Leipzig 1901. Verlag von Otto Wigand. Preis 28 M.

Der neuerschienene Band des Jahresberichts über die Leistungen der chemischen Technologie bietet dem Fachmann wieder eine Summe wertvollen Materials dar. Er enthält in der bekannten übersichtlichen und bewährten Anordnung ein kritisch gesichtetes Material über die Fortschritte in allen Zweigen der chemischen Technologie. Es sind hierbei, so weit es nötig war, um das Verständnis zu erhöhen, zahlreiche Abbildungen beigegeben, und einen besonderen Wert enthält das Werk noch durch die am Schlusse jeder Gruppe geführte Statistik, durch die allein es möglich wird, sich ein richtiges Bild über die Entwickelung dieser Gruppen und über ihre Bedeutung zu machen. Unser Specialgebiet, die Elektrochemie, hat eine eingehende Berücksichtigung gefunden, und es ist auch den Apparaten für Elektrolyse ein besonderes Kapitel gewidmet. Wir können den stattlichen Band mit gutem Gewissen der eingehenden Beachtung unserer Leser empfehlen; er sollte in der Bibliothek keines Chemikers fehlen.

Hoppe, Fritz, Ingenieur. **Wie stellt man Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf?** Leipzig 1901. Ed. Wartigs Verlag Ernst Hoppe. Preis 3 M.

Das vorliegende handliche Werkchen enthält alles, was bei der Aufstellung von Betriebskosten und Berechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen zu wissen nötig ist, und zwar in sehr ausführlicher und guter Darstellung. Es sei daher allen denen, welche in die Lage kommen, derartige Voranschläge machen zu müssen, sowie insbesondere denen, die sich mit der Prüfung derselben zu befassen haben, bestens empfohlen.

Jordis, Dr. Eduard. Die Elektrolyse wässriger Metallsalzlösungen. Mit besonderer Berücksichtigung der in der Galvanoplastik üblichen Arbeitsweisen. Mit 11 Figuren und 2 Tafeln. Halle a. S. Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. Preis 4 M.

Das mit grosser Sorgfalt bearbeitete Buch, welches insbesondere den Arbeitsweisen der Galvanotechnik einen weiten Spielraum gewährt, wird sicherlich allen denen, welche sich mit den Elektrolysen wässriger Metallsalzlösungen beschäftigen, manchen Fingerzeig und manche neue Anregung geben. Allerdings sind die angegebenen Methoden nur für den wissenschaftlich gut durchgebildeten Chemiker verwendbar. Der Galvanotechniker im gewöhnlichen Sinne, also der Besitzer einer galvanoplastischen Anstalt, wird von dem Werke wenig Gebrauch machen können, da dasselbe zu grosse Anforderungen an die Vorkenntnisse des Benützers stellt.

Minet, Ad., Ingénieur chimiste, Directeur du Journal l'Electrochimie. **Galvanoplastie et Galvanostégie.** Mit 13 Figuren. (Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.) Paris. Verlag der Librairie Gauthier-Villars. Brochiert 2 fr. 50 c. Cartonniert 3 fr.

Der Verfasser beschreibt alle bekannten alten und neuen Verfahren, mittels deren man aus den Salzlösungen metallische Niederschläge erhält. Das Werk behandelt in 2 Teilen die Gebiete der Galvanostegie und der Galvanoplastik.

Der erste Teil ist der Galvanostegie, d. h. dem galvanischen Niederschlagen eines Metalles auf ein anderes Metall and der Galvanotypie oder dem galvanischen Niederschlagen auf einen leitend gemachten Isolationskörper gewidmet.

Sehr eingehend behandelt der Verfasser die verschiedenen Verfahren der Verkupferung und Vernickelung, des Versilberns und Vergoldens, die in der Galvanostegie eine wichtige Rolle spielen, und er giebt gleichzeitig die gebräuchlichsten Formeln an, durch welche man gute Niederschläge erzielt; desgleichen handelt ein besonderer Abschnitt von der galvanischen Färbung und Verzierung.

In gleich eingehender und interessanter Weise ist die Galvanoplastik oder die Reproduktion eines bestimmten Gegenstandes mittels metallischen Niederschlages besprochen. Sehr interessant ist das Kapitel über die Elektrotypie oder die Reproduktion von typographischen Kompositionen und Gravüren, welche sich in den letzten Jahren ausserordentlich entwickelt hat.

Wir empfehlen das Werk, das sich den früheren Arbeiten desselben Verfassers würdig anreiht, unseren Lesern aufs beste.

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. Heft 11. 1. Februar 1902.

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller.*

Die bedeutenden Fortschritte, welche die organische Elektrochemie in den letzten sechs Jahren gemacht hat, sind nicht zum wenigsten auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper zu verzeichnen. Die chemischen Reaktionen, welche mittelst des galvanischen Stromes durchgeführt werden können, beschränken sich, soweit sie durch diesen allein hervorgerufen werden, bekanntlich auf Substitutions-, Oxydations- und Reduktionserscheinungen. Von diesen sind die Reduktionsvorgänge an der Nitrogruppe aromatischer Verbindungen Gegenstand des eingehendsten Studiums sowohl in experimenteller wie theoretischer Hinsicht geworden. Die interessanten Arbeiten von Elbs, Gattermann, Haber, Häussermann und Löb über die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols und seiner Homologen, sowie einer ganzen Reihe von Nitrokörpern der Phenole, aromatischen Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren sind hier in erster Linie zu nennen. Dieselben haben zum Teil gezeigt, wie sich unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen, als richtige Wahl der Stromgrössen (Stromdichte und Spannung) des Elektroden-Materials, der Konzentration des Reduktionsgemisches, zuweilen Zusatz von passenden Kondensationsmitteln, jede Phase der Reduktion festhalten lässt. Als Zwischenphasen der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper können nach den experimentellen Beobachtungen Azoxy-, Azo-, Amido-, Nitroso-, Hydroxylamin- und Hydrazoverbindungen resp. Umlagerungsprodukte, der letzteren beiden, Amidooxykörper und Diamidodiphenylabkömmlinge, Benzidine, auftreten, je nachdem ob in saurer oder alkalischer Lösung gearbeitet wird.

Im Folgenden sollen nun die bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitrokörper in saurer und alkalischer Lösung experimentell beobachteten Vorgänge erörtert und zugleich diejenigen Nitroverbindungen angeführt werden, bei welchen die Reaktionen nach den bestehenden Litteraturangaben festgestellt wurden. Im Anschluss daran wird auf die Theorie der elektrolytischen Reduktion der Nitrogruppe nach Massgabe der Anschauungen, wie sie Löb, Haber und Chilesotti, letzterer für den speziellen Fall der Reduktion der Nitrokörper ohne Zwischenphase zum Amin in saurer Lösung bei Gegenwart von Metallsalzen, in ihren Arbeiten vertreten, eingegangen, sowie über die bis-

lang geringen Erfahrungen auf dem Gebiete der elektrolytischen Reduktion fetter Nitrokörper berichtet werden.

Elektrolytische Reduktion in saurer Lösung.

Die elektrolytische Reduktion in saurer Lösung wird im allgemeinen derart ausgeführt, dass der Nitrokörper in einer Auflösung in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Ameisensäure und ähnlichen Lösungsmitteln, zuweilen unter Zusatz von Mineralsäure, um die Leitfähigkeit zu erhöhen, ferner auch in konzentrierten Säuren gelöst oder suspendiert, der Einwirkung des Stromes ausgesetzt wird. Als Kathode dienen Platin, Nickel, Blei, Zink, Zinn, Eisen, Quecksilber, Kohle und a. m., auch wird dem Elektrolyten bisweilen ein Metallsalz in geringer Menge zugesetzt, je nachdem, welches Resultat bei der Reduktion erzielt werden soll. Als Reduktionsphasen in saurer Lösung können Nitroso-, Hydroxylamin-, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen, ferner Amidophenol- und Benzidinderivate, als Umlagerungsprodukte aus Hydroxylamin- resp. Hydrazokörpern, auftreten, wie die experimentellen Ergebnisse der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols, seiner Derivate und Homologen bestätigen.

Wurde der Nitrokörper in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung unter Verwendung einer Zinkkathode elektrolytisch reduziert, so entstand das Amin, ebenso in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung. So erhielten Elbs (Chem. Ztg. 1893, 209) und Voigt (Elektrochem. Zeitschr. 1894, 161) aus Nitrobenzol Anilin. Bei der Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer, wässerig- und essig-schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung mittelst Platinkathode resultierte je nach der Natur des Nitrokörpers neben wenig Amin und Azoxykörper hauptsächlich das Benzidinderivat, zuweilen auch nur das Amin. Auf diese Weise erhielt Häussermann (Chem. Ztg. 1893, 129): aus Nitrobenzol $C_6H_5NO_2$ Benzidin $\underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{C_6H_4}—C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$, resp. dessen Sulfat, neben wenig Azoxybenzol $C_6H_5N\overset{O}{\angle\!\!\searrow}NC_6H_5$ und Anilin $C_6H_5NH_2$, ferner aus o-Nitrotoluol $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$

o-Tolidin $\begin{matrix}(3)\ CH_3\\(4)\ NH_2\end{matrix} > C_6H_3 \underset{(1)}{—} C_6H_3 < \begin{matrix}CH_3(3)\\NH_2(4)\end{matrix}$

neben wenig o-Toluidin $\underset{(2)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$, jedoch aus p-Nitrotoluol $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$ glatt p-Toluidin $\underset{(4)}{CH_3} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$ und aus m-Nitrobenzolsulfosäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ Metanilsäure $\underset{(3)}{SO_3H} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$. (Chem. Ztg. 1893, 209.)

Ferner entsteht nach Möller (Zeitschr. für Elektroch. 1901, 741 und 797) aus o-Nitroanthrachinon $C_6H_4 < \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} > C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$

glatt o-Amidoanthrachinon

$$C_6H_4 < \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} > C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NH_2},$$

aus 1,5-Dinitroanthrachinon

$$\underset{(5)}{NO_2} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} > C_6H_3 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$$

1,5-Diamidoanthrachinon

$$\underset{(5)}{NH_2} \cdot C_6H_3 < \begin{matrix}CO\\CO\end{matrix} > C_6H_3\underset{(1)}{NH_2}$$

und aus α-Dinitroanthrachinon, einem Dinitroderivat des Anthrachinons von bislang nicht festgestellter Konstitution das zugehörige α-Diamidoanthrachinon neben nicht näher untersuchten farbstoffartigen Körpern.

Elbs (Journ. f. prakt. Chem. 43, 39) fand, dass Pikrinsäure $C_6H_2 \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2} \cdot \underset{(1)}{OH}$, 2, 4, 6-Trinitrophenol, unregelmässig reduziert wird.

Es entstanden 4,6-Diamido-2-Nitrophenol $C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NO_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2}$ und 4,6-Dinitro-2-Amidophenol $C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NO_2} \cdot \underset{(6)}{NO_2}$, jedoch kein Triamidophenol

$$C_6H_2 \cdot \underset{(1)}{OH} \cdot \underset{(2)}{NH_2} \cdot \underset{(4)}{NH_2} \cdot \underset{(6)}{NH_2}.$$

Die drei Nitrobenzoësäuren ergaben nach Hostmann (Chem. Ztg. 1893, 1099) in alkoholisch- oder wässerigschwefelsaurer Lösung reduziert Azo-, Hydrazo- und Amidokörper.

So entstanden aus o-Nitrobenzoësäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ o-Azobenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4\underset{(1)}{N} = N \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH},$$

o-Hydrazobenzoësäure

$$\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH} = NH \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2)}{COOH}$$

und Anthranilsäure $\underset{(2)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NH_2}$, ferner aus m-Nitrobenzoësäure $\underset{(3)}{COOH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$ m-Azobenzoësäure

$COOH \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$
(3) (1) (3)
und aus p-Nitrobenzoësäure $COOH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$
(4) (1)
p-Azobenzoësäure
$COOH \cdot C_6H_4N = N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$.
(4) (1) (4)

Bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols in essig-, oxal- und ameisensaurer Lösung unter Zusatz von wenig Schwefelsäure und Verwendung von Platin- oder Bleikathoden erhielt Löb als Hauptprodukt Benzidin, resp. dessen Salze, neben Azobenzol $C_6H_5N = N \cdot C_6H_5$ und wenig p-Amidophenol $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. (Zeitschrift (1) (4) f. Elektrochem. 1897, 471.)

Die Bildung der Benzidinverbindungen bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung ist der umlagernden Wirkung der Säure auf primär auftretendes Hydrazoderivat zuzuschreiben. So resultiert z. B. bei der Reduktion des Nitrobenzols primär Hydrazobenzol $C_6H_5 \cdot NH - NH \cdot C_6H_5$, welches sich in Di-p-Diamidodiphenyl oder Benzidin

$NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$
(4) (1) (4)

umlagert. Neben dem Benzidin entstehen stets geringe Mengen einer isomeren Verbindung, des Diphenylins oder o, p-Diamidodiphenyls, $NH_2 \cdot C_6H_4 - C_6H_4 \cdot NH_2$.
(2) (1) (4)

Bei der elektrolytischen Reduktion in konzentriert schwefelsaurer Lösung erhielt Gattermann aus dem Nitrokörper das Amidophenolderivat. Dasselbe entsteht aus intermediär gebildetem Hydroxylaminkörper durch den umlagernden Einfluss der Schwefelsäure, wie derselbe Forscher nachgewiesen hat, indem er die intermediäre Bildung der Hydroxylaminverbindung direkt bewies. So erhielt er aus Nitrobenzol p-Amidophenol resp. dessen Sulfat, wie folgt:

1) $C_6H_5NO_2 + 4H$
Nitrobenzol
$= 2H_2O + C_6H_5NH(OH)$
Phenyl-β-Hydroxylamin

2) $C_6H_5NH(OH) = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$
(1) (4)
Phenyl-β-Hydroxylamin p-Amidophenol.
(Chem. Ztg. 1893, 210.)

Elbs reduzierte den Nitrokörper anstatt in konzentrierter Schwefelsäure in einer Auflösung in Eisessig unter Zusatz von verhältnismässig wenig Schwefelsäure und erhielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Amidophenolderivat, jedoch stets auch die Sulfosäure desselben und viel Amin. Wurde eine Platinkathode verwandt, so überwog das Amidophenol, bei Anwendung einer Bleikathode das Amin. So ergaben 40 g Nitrobenzol bei Verwendung von Platinkathoden: 19 g p-Amidophenol, 0,5 g p-Amidophenol-o-Sulfonsäure und 8 g Anilin; bei Verwendung von Bleikathoden: 9 g p-Amidophenol, 1 g p-Amidophenol-o-Sulfonsäure und 23 g Anilin. (Ztsch. f. Elektrochem. 1896, 472.) Das regelmässige Auftreten von Anilin sowie die Beobachtung, dass sich bei der Reduktion auch der Azoxykörper bildete, veranlassten Elbs zur Untersuchung, ob das Amidophenol nicht möglicherweise durch Spaltung von intermediär auftretendem Oxyazokörper entstanden sein könnte. Letzterer konnte durch den umlagernden Einfluss der Schwefelsäure aus dem Azoxykörper gebildet worden sein. Die Reaktion wäre folgende:

1) $C_6H_5N \overset{O}{\diagup\diagdown} NC_6H_5 = C_6H_5N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH$
Azoxybenzol (1) (4)
p-Oxyazobenzol

2) $C_6H_5N = N \cdot C_6H_4 \cdot OH + 4H = C_6H_5 \cdot NH_2 + C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot OH$
(1) (4) (1) (4)
p-Oxyazobenzol Anilin p-Amidophenol.

Die notwendige Folgerung war aber dann, wie aus der Reaktionsgleichung 2 hervorgeht, dass bei der elektrolytischen Reduktion des Nitrobenzols unter den angegebenen Bedingungen äquivalente Mengen Anilin entstehen mussten, wie es auch thatsächlich der Fall war. Infolgedessen kam Elbs zu dem Schlusse, da er nachweisen konnte, dass Amidophenol an und für sich nicht zu Anilin reduzierbar war, die Bildung desselben ganz oder teilweise auf eine Spaltung des Oxyazokörpers zurückzuführen. Dann musste aber auch der Azoxykörper bei der Reduktion unter analogen Bedingungen Amidophenol und Anilin liefern. Versuche, die in dieser Richtung ausgeführt wurden, ergaben jedoch in erster Linie Benzidinsulfat und nur Spuren von Amidophenol und Anilin. Damit war der Beweis geliefert, dass die Bildung des Azoxybenzols bei der Reduktion des Nitrobenzols in schwefelsaurer Lösung eine Nebenreaktion war, die auf die Bildung des Amidophenols keinerlei Einfluss hatte, ebenso wie das Auftreten des Anilins,

das Elbs in so grosser Menge erhielt, hauptsächlich durch direkte Reduktion des Nitrobenzols nnter Mitwirkung des Elektrodenmateriales hervorgerufen sein musste. Inzwischen wurde dann von Gattermann bewiesen, dass das Amidophenolderivat thatsächlich durch Umlagerung aus intermediär gebildetem Hydroxylaminkörper entstand.

Durch elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols in Vitriolöl erhielten Noyes und Clement (Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, 990) die p-Amidophenol-o-Sulfonsäure

$NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot HSO_3 \cdot OH$.
(1) (2) (4)

Das Charakteristische der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in konzentrierter Schwefelsäure unter Verwendung von Platinelektroden besteht also allgemein darin, dass ausser der Reduktion der Nitrogruppen zu Amidogruppen, stets in Parastellung zu letzteren, falls dieselbe unbesetzt ist, eine Hydroxylgruppe und zuweilen noch der Sulfosäurerest eintritt. Diese sogenannte Gattermann'sche Reaktion ist auf eine grössere Anzahl Nitrokörper, als Dinitroderivate und Homologe des Nitrobenzols, Nitrocarbonsäuren und deren Ester, Nitroamine, Nitroketone, Nitroderivate des Chinolins und solche der Naphthalinreihe angewandt worden. So erhielten Gattermann und seine Schüler (Ber. d. D. Chem. Ges. 1893, 1848—52; 1894, 1929—39; 1896, 3034) aus:

a. Nitrokohlenwasserstoffe:

m-Dinitrobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ (3) (1) → o, p-Diamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH$. (1) (3) (4)

m-Bromnitrobenzol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot Br$ (1) (3) → 1,3-Bromamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot OH$. (1) (3) (4)

o-Nitrotoluol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (1) (2) → o-Amido-m-Kresol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. (1) (2) (4)

m-Nitrotoluol $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (1) (3) → m-Amido-o-Kresol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. (1) (3) (4)

o, p-Dinitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NO_2$ (1) (2) (4) → 2, 4, 5-Diamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot OH$. (1) (2) (4) (5)

4-Brom-2-Nitrotoluol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br$ (1) (2) (4) → 4, 2, 5-Bromamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot OH$. (1) (2) (4) (5)

4-Brom-3-Nitrotoluol $CH_3 . C_6H_3 . NO_2 \cdot Br$ (1) (3) (4) → 4, 3, 6-Bromamidokresol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot OH$. (1) (3) (4) (6)

2-Nitro-p-Xylol $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot CH_3$ (1) (2) (4) → 2, 4, 5-Amidoxylenol $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot OH$. (1) (2) (4) (5)

b. Sulfosäuren der Nitrokohlenwasserstoffe.

m-Nitrobenzolsultosäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot HSO_3$ (1) (3) → p-Amidophenol-m-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot HSO_3 \cdot OH$. (1) (3) (4)

2-Nitrotoluol-4-Sulfosäure $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot HSO_3$ (1) (2) (4)

→ 2, 4, 5-Amidokresolsulfosäure $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot HSO_3 \cdot OH$. (1) (2) (4) (5)

α_1-Nitronaphthalin-α_3-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$ (α_1) (α_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-α_3-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$. ($\alpha_1$) ($\alpha_2$) ($\alpha_3$)

α_1-Nitronaphtalin-β_3-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$ (α_1) (β_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_3-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$. ($\alpha_1$) ($\alpha_2$) ($\beta_3$)

α_1-Nitronaphthalin-β_4-Sulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot HSO_3$ (α_1) (β_4)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_4-Sulfosäure $NH_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot OH \cdot HSO_3$. ($\alpha_1$) ($\alpha_2$) ($\beta_4$)

α_1-Nitronaphthalin-β_2, β_3-Disulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$ (α_1) (β_2) (β_3)

→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_2-β_3-Disulfosäure $NH_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_4 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$. ($\alpha_1$) ($\alpha_2$) ($\beta_2$) ($\beta_3$)

α_1-Nitronaphthalin-β_3, β_4-Disulfosäure $NO_2 \cdot C_{10}H_5 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$
(α_1) (β_3) (β_4)
→ α_1, α_2-Amidonaphthol-β_3, β_4-Disulfosäure $NH_2 \cdot OH \cdot C_{10}H_4 \cdot HSO_3 \cdot HSO_3$.
(α_1) (α_2) (β_3) (β_4)

c. Nitroamine.

m-Nitranilin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ → o, p-Diamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(1) (3) (1) (3) (4)
m-Nitrodimethylanilin $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$
(1) (3)
→ o, p-Dimethyldiamidophenol $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2 \cdot OH$.
(1) (3) (4)
(Voigt, Zeitschr. für angew. Chem. 1894, 107.)
2-Nitro-4-Toluidin $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot NH_2$ → 2, 4, 5-Diamidokresol $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot OH$.
(1) (2) (4) (1) (2) (4) (5)

d. Nitrocarbonsäuren.

o-Nitrobenzoësäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ und deren Methyl- resp. Aethylester
(1) (2)
→ m-Oxy-o-Amidobenzoësäure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH$ oder die betreffenden Ester.
(1) (2) (4)
m-Nitrobenzoësäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ resp. der Methylester
(1) (3)
→ o-Oxy-m-Amidobenzoësäure $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot OH$ oder den Ester.
(1) (3) (4)
2-Nitro-4-Toluylsäure $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH$ resp. der Methyl- oder Aethylester
(1) (2) (4)
→ 2, 5-Amidooxy-4-Toluylsäure $CH_3 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot COOH \cdot OH$ resp. die Ester.
(1) (2) (4) (5)
3-Nitrocuminsäure, 3-Nitro-p-Isopropylbenzoësäure, $C_3H_7 \cdot C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot COOH$ resp. der Methyl-
(1) (3) (4)
oder Aethylester → 3-Amido-6-Oxycuminsäure $C_3H_7 \cdot NH_2 \cdot C_6H_2 \cdot COOH \cdot OH$ resp. die Ester.
(1) (3) (4) (6)
m-Nitrozimmtsäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$ und der Aethylester
(1) (3)
→ Amidocumarin $NH_2 \cdot C_6H_3 <$ (3) $CH = CH$ / (4) $O - CO$
(1)
o-Nitrozimmtsäure $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOH$ und deren Ester
(1) (2)
→ m-Oxy-o-Amidozimmtsäure $NH_2 \cdot C_6H_3OH \cdot CH = CH \cdot COOH$.
(1) (4) (2)
5-Nitroisophthalsäure $COOH \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot NO_2$
(1) (3) (5)
→ 5-Amido-2-Oxyisophthalsäure $COOH \cdot COOH \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2$.
(1) (3) (2) (5)
5-Nitroterephthalsäure $COOH \cdot C_6H_3 \cdot COOH \cdot NO_2$
(1) (4) (5)
→ 5-Amido-2-Oxyterephthalsäure $COOH \cdot COOH \cdot C_6H_2 \cdot OH \cdot NH_2$.
(1) (4) (2) (5)

e. Nitroketone.

m-Nitroacetophenon $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr {CH_3 \atop O}$
(1) (3)
→ m-Amido-o-Oxyacetophenon $NH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot C \lessgtr {CH_3 \atop O}$
(1) (4) (3)

m-Nitrobenzophenon $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ O \end{smallmatrix}$

→ m-Amido-o-Oxybenzophenon $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{OH} \cdot \underset{(3)}{C} \lessgtr \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ O \end{smallmatrix}$

m-Nitrophenyl-p-Tolylketon $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{C} \lessgtr \begin{smallmatrix} O \\ \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(4)}{CH_3} \end{smallmatrix}$

→ m-Amido-o-Oxyphenyl-p-Tolylketon $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{OH} \cdot \underset{(3)}{C} \lessgtr \begin{smallmatrix} O \\ \underset{(1)}{C_6H_4} \cdot \underset{(4)}{CH_3} \end{smallmatrix}$

f. Nitrochinoline.

ana-Nitrochinolin (NO_2; N) → ana-Amido-o-Oxychinolin (NH_2; OH N)

o-Nitrochinolin (NO_2 N) → o-Amido-ana-Oxychinolin (OH; NH_2 N)

ana-Nitro p-Toluchinolin (NO_2; CH_3; N) → ana-Amido-o-Oxy-p-Toluchinolin (NH_2; CH_3; OH N)

(Fortsetzung folgt.)

ELEKTROCHEMISCHE UNTERNEHMUNGEN IN DEN VEREINIGTEN STAATEN VON NORDAMERIKA.

Von *Fritz Krull*, Ingenieur, Teslić. (Bosnien).

Die Elektrochemie hat in den Vereinigten Staaten von Nordamerika in den letzten Jahren ganz bedeutende Fortschritte gemacht.

Den Hauptmittelpunkt für diese junge Industrie bilden die Niagara-Fälle, an deren Ufern die Niagara-Power Co. und die Canal Co. den industriellen Etablissements die nötige elektrische Kraft liefern.

Produziert werden hauptsächlich Aluminium, Calciumcarbid, Carborund, künstlicher Graphit, Phosphor, Bleischwamm, chlorsaures Kalium, Aetznatron, Chlorkalk und metallisches Natrium.

Die Pittsburg-Reduction Co. war die erste elektrochemische Anlage bei den Fällen; sie beschäftigte sich mit der Gewinnung von Aluminium nach dem Verfahren von Charles M. Hall. Ursprünglich lag die Fabrik in Kensington, Pennsylvania, wurde aber dann an die Fälle verlegt. Zur Zeit hat die Pittsburg-Reduction Co. zwei Anlagen von je 5000 P. S. Die verwendeten Reduktionsgefässe bestehen aus rechtwinkligen, eisernen Kästen, die mit einer dicken Kohlenschicht als Kathode ausgekleidet sind und einen Hohlraum von etwa 1,4 m Länge, 0,75 m Breite und 0,15 m Tiefe bilden.

Die Anoden bestehen in 40 Kohlencylindern von etwa 8 cm Durchmesser und 45 cm Länge, die in 4 Reihen zu je 10 über den Kasten angeordnet sind und in das aus flüssigen Fluoriden bestehende Bad hineinreichen. Der elektrische Widerstand erzeugt Wärme genug, um das Bad, ohne Hinzufügung von Wärme von aussen, flüssig zu erhalten. Von Zeit zu Zeit wird Thonerde hinzugegeben und alle 24 Stunden das gebildete Aluminium abgelassen. Der so ununterbrochen Tag und Nacht arbeitende Betrieb produziert in den beiden Anlagen, die zusammen über 100 Stück solcher, in 24 Stunden etwa 50 kg liefernder, Kästen besitzen, pro Tag etwa 5000 kg Aluminium.

Carborund wird von seinem Erfinder, Edward C. Acheson, in einem an den Niagara-Fällen errichteten Etablissement das früher in Monongahela-City, Pennsylvanien, sich befand, hergestellt.

Die Fabrikation beruht nicht auf der elektrolytischen Wirkung des elektrischen Stromes, sondern auf dessen Hitze; ein sehr kräftiger elektrischer Strom wird durch einen Haufen groben Koks geleitet, um welchen die Rohmaterialien (d. h. pulverisierter Koks, Sand, eine geringe Menge von Sägemehl und eine kleine Quantität gewöhnlichen Salzes) aufgehäuft sind. Nach Beendigung des Prozesses (24 bis 36 Stunden) bildet der fertige Carborund in der Nähe des Kokskernes grosse Krystalle von ausserordentlich schöner Struktur, die mit grösserer Entfernung vom Kokskerne an Schärfe und Grösse immer mehr verlieren, bis das an der Aussenseite gebildete Produkt nur noch ein amorphes Pulver ist.

Jeder von den zur Zeit betriebenen zehn Oefen liefert bei gutem Feuer etwa 2 t Carborund. Dasselbe wird gemahlen und nach der Grösse der Körnung (von etwa 3 mm Durchmesser bis zum feinsten Pulver) sortiert. Verwendet wird es bekanntlich als Ersatz von Schmirgel, zu Mahl- und Wetzsteinen, zu Schleifsteinen und Handwerkszeugen aller Art und Grösse. Das an der Aussenseite gebildete, früher als wertlos angesehene amorphe Pulver giebt ausserordentlich feste Ziegel zur Auskleidung von Oefen, die sehr hohe Temperaturen auszuhalten haben.

Eine weitere Verwendung findet der elektrische Strom in der Herstellung von künstlichem Graphit, die ebenfalls von Acheson betrieben wird. Bei der Fabrikation von Carborund hatte Acheson bemerkt, dass sich stets unmittelbar am Rande des Kokskernes, also in der Zone der grössten Hitze, eine Schicht von Graphit bildete, so dass er annahm, dass der Graphit das Zersetzungsprodukt eines vorher gebildeten Carborunds sei.

Reine Kohle liess sich durch den elektrischen Strom nicht in Graphit verwandeln; setzte Acheson derselben aber andere Stoffe, z. B. geringe Quantitäten eines metallischen Salzes oder eines Oxydes zu, so bekam er Graphit. Eine graphitgebende Mischung ist z. B. 97 Teile amorphe Kohle (pulverisierter Koks oder Holzkohle) und 3 Teile Eisenoxyd. Man bildet aus dieser Mischung irgend einen Artikel von gewünschter Form und setzt ihn der Wirkung eines starken elektrischen Stromes aus, wodurch er in Graphit umgewandelt wird. Das Eisenoxyd verflüchtigt sich vollständig und lässt sich im Graphit nicht mehr nachweisen.

In einem anderen Etablissement wird nach den bekannten Verfahren von Hamilton Y. Castner auf elektrischem Wege aus Kochsalz Aetznatron und Chlorkalk gewonnen, während in einer anderen Anlage nach einem Verfahren desselben Erfinders mittelst Elektrolyse metallisches Natrium und Aetznatron gewonnen werden. Das Produkt kommt teils in unverarbeitetem Zustande auf den Markt, teils verarbeitet zu Natriumperoxyd für Bleizwecke oder Cyanid für die Goldgewinnung oder beim Galvanisieren.

Nach einem von Charles E. Acker erfundenen Verfahren wird seit kurzem in einem anderen Etablissement Aetznatron und Chlorkalk gewonnen; bei diesem Verfahren wird geschmolzenes Chlornatrium und als Kathode geschmolzenes Blei verwendet. Es entsteht eine Verbindung von Natrium und Blei, die man bei Herstellung von galvanischen Elementen statt des Zinkes zu verwenden beabsichtigt, und aus der man das Natrium mittelst Destillation oder in Form von Aetznatrium durch Behandlung mittelst Wasser ausscheiden kann.

Ferner wird in sehr bedeutendem Umfange auf elektrischem Wege an den Niagara-Fällen Kaliumchlorat aus Chlorkalium nach dem Verfahren von Gibbs und Franchot gewonnen.

Denselben Zweck hat eine in Bay-City (Michigan) errichtete Fabrik.

Die Union Carbid Co. stellt in zwei Fabriken (zu Niagara-Falls und zu Marie, Michigan) in continuierlicharbeitenden Horrey-Oefen Calciumcarbid dar; 1898 lieferte die Fabrik zu Niagara-Falls 8—10 t pro Tag, wozu 2500 PS. nötig waren; 1899 war die

Produktion 20—30 t pro Tag bei einem Kraftaufwande von 5000 P. S.; jetzt fabriziert die Gesellschaft täglich etwa 40 t. Die Fabrikanten garantieren, dass 1 Pfd. Calciumcarbid 5 Kubikfuss Acetylen giebt. Grosse Mengen des Produktes gehen nach Deutschland, Südamerika und Japan; hinderlich steht der Industrie noch im Wege, dass Calciumcarbid als feuergefährlich und explosiv behandelt wird, die Versicherungsraten sich daher sehr hoch stellen.

Auch in Canada sind zwei Fabriken für Calciumcarbid in Betrieb, eine zu St. Catherine (die jährlich etwa 1200 t Carbid liefert bei einem Kraftbedarf von 1200 P. S.) und eine zu Ottawa. In beiden Fabriken verwendet man den pot-furnace von James L. Willson, der auch an beiden Unternehmungen hervorragend beteiligt ist.

Zu Holcomb Rock im Staate Virginia stellt die Willson Aluminium Co. auf elektrischem Wege eine Reihe von Specialitäten dar, besonders auch zwei Sorten Chromeisen (krystallinisches und festes). Als Ofen wird ein modifizierter Willson pot-furnace verwendet. Früher wurden pro Monat 60 t produziert, jetzt etwa 150 tons. Die Hauptabnehmer sind die Carnegie Steel Co. und Bethlehem Iron Works. Die Chromstahlfabrikanten ziehen das krystallinische Chromeisen vor.

In Lockport (Staat New-York) wird Kupfersilicium elektrisch hergestellt, das zum Reinigen des Kupfers benutzt wird und mit einem Gehalt von 10% Silicium die Fabrik verlasst.

Seit Anfang v. J. verarbeitet die Electric Lead Reduction Co. of Niagara Falls elektrisch Bleiglanz zu Bleischwamm und Schwefelwasserstoff, wobei pro Tag 1 t Blei produziert wird. Die Fabrik vergrössert zur Zeit ihre Anlage auf eine tägliche Produktion von 10 t.

Die Oldenbury Electro-Chemical Co. gewinnt mittelst der Hitze des elektrischen Stromes Phosphor.

Dass ausser diesen hervorragendsten Betrieben noch eine grosse Anzahl anderer elektrochemischer Betriebe von geringerer, trotzdem aber doch immer noch bedeutender Ausdehnung bestehen, braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden; ebenso dass fortgesetzt neue Unternehmungen gegründet werden.

Ganz wesentlich trägt zur Gründung neuer Unternehmungen der Reichtum Nord-Amerikas und Canadas an gewaltigen Wasserkräften bei, die eine unerschöpfliche Quelle billiger mechanischer Kraft sind. So hat sich kürzlich auf der canadischen Seite der Niagara-Fälle die Ontario Power Co. organisirt, um auch hier elektrische Kraftwerke anzulegen. Die Gesellschaft ist mit 2000000 Doll. kapitalisiert und will 300000 PS. an elektrische Unternehmungen in Buffalo (Staat New-York) und in Canada selbst abgeben. — Ferner will eine Gesellschaft mit 3000000 Dollar Kapital die Wasserkraft des Sault River ausnutzen, von der allein die American Alkali Works 10000 PS. übernehmen, während jetzt schon 14000 PS. auf canadischer Seite zur Fabrikation von Cellulose ausgenutzt werden.

Nickelwerke und sonstige bedeutende chemische und hüttenmännische Anlagen sind in Vorbereitung, so dass auch Sault Ste. Marie ein Mittelpunkt der amerikanischen elektrochemischen Industrie zu werden im Begriffe steht.

Am Susquehana-River zu Conewango plant man die Anlage einer Kraftwerkes von 40000 PS.; am Catowba-River in North-Carolina ein solches von 2000 PS. und am Kalamazoo-River in Michigan eine Anlage von 40000 PS. Ferner soll am Mc. Cloud-River in der Shasta-Grafschaft, sowie am South Yuba-River in California ein Kraftwerk angelegt werden.

Dem praktischen Sinne der Amerikaner entspricht die Absicht, auch den Chicagoer Drainagekanal für elektrische Zwecke auszunutzen.

Der Preis für die elektrische Kraft ist sehr verschieden. Zu Niagara-Falls hat die Niagara Power Co. den Preis auf 20 Doll. pro 1 PS. jährlich festgesetzt; anderswo stellt er sich z. B. auf weniger als 7 Doll. und eine Gesellschaft, welche die etwa 275000 PS. starke Wasserkraft der Shadenegan-Falls am Jacques Cartier-River, 110 Meilen nordwestlich von Quebec an der Great Northern Railway, ausnutzen will, verlangt sogar nur 2 Doll. pro Jahr für 1 PS.

ÜBER DEN ERSATZ DES MONONATRIUMSULFITS DURCH DINATRIUMSULFIT IN CYANKALISCHEN MESSINGBÄDERN.

Von *Dr. Armin Fischer.*

In Heft 9 des VIII. Jahrganges (1901) dieser Zeitschrift habe ich unter dem Titel »Ueber den Ersatz des Mononatriumsulfits durch Dinatriumsulfit in cyankalischen Kupferbädern« darüber berichtet, dass ein vollständiger Ersatz des für cyankalische Kupferbäder öfters vorgeschriebenen Mononatriumsulfits und der zur Umwandlung in Dinatriumsulfit erforderlichen Natriumcarbonatmenge durch die äquivalente Menge fertigen Dinatriumsulfits nicht angezeigt ist, weil sich aus einem so veränderten Boden häufig statt brillanter Niederschläge nur matte, oft streifige und fleckige erhalten lassen. Ich wies gleichzeitig nach, dass die für die nachträgliche Vernickelung von Zinkblechen erforderlichen brillanten Kupferniederschläge doch aus dem nur mittels Dinatriumsulfit hergestellten Bade erhältlich sind, wenn man geringe Mengen (ca. 6 g pro 1 l Bad) Mononatriumsulfit zufügt.

Es war nun zu erwarten, dass ähnliche Verhältnisse sich bei cyankalischen Messingbädern ergeben würden; es war das jedoch gegen diese Voraussetzung nicht der Fall. Es ergab eine derart schädliche Wirkung des Mononatriumsulfits auf die Beschaffenheit des Messingniederschlages, dass es angezeigt erscheint, nur Messingbäder ohne Verwendung dieses Satzes herzustellen.

Ich legte meinen Versuchen das nachstehende Messingbad von Pfanhauser (Elektroplattierung. IV, Aufl., S. 346) zu Grunde:

	1 Liter Wasser
$N S_{100} = 0,3$ A.	14 g Natriumcarbonat, calc.
Badspannung bei	20 g Natriumsulfat, calc.
15 cm Elektroden-	20 g Mononatriumsulfit
entfernung	20 g Cyankupferkalium
für Eisen: 2,7 V	20 g Cyanzinkkalium
für Zink: 3,2 V	1 g Cyankalium.
	2 g Chlorammonium

Für die in diesem Rezept vorgesehenen 20 g Mononatriumsulfit genügen 10 g calc. Natriumcarbonat zur Ueberführung in 24 g Dinatriumsulfit; da in der Badformel 14 g Natriumcarbonat vorhanden sind, so bleiben noch 4 g Natriumcarbonat zu anderen Umsetzungen (Einwirkung auf Chlorammonium) verfügbar. Ich ersetzte nun in der Badformel die 20 g Mononatriumsulfit und die 14 g calc. Natriumcarbonat durch 24 g calc. Dinatriumsulfit und 4 g. calc. Natriumcarbonat und stellte ein Bad nachstehender Formel her:

Gemeinsam gelöst	1 Liter Wasser
	4 g Natriumcarbonat, calc.
	20 g Natriumsulfat, calc.
	24 g Dinatriumsulfat, calc. (entsprechend 48 g krist. Salz)
	2 g Chlorammonium
Gemeinsam gelöst	20 g Cyankupferkalium
	20 g Cyanzinkkalium
	1 g Cyankalium

Bei Parallelversuchen mit dem Originalbade stellten sich nun ganz umgekehrte Verhältnisse ein, wie sie bei dem cyankalischen Kupferbade beobachtet worden waren. Hier liefert das Originalbad bei gleichen Versuchsbedingungen (Stromdichte, Elektrodenentfernung) bereits nach 5 Minuten Einhängedauer auf hochglanzpolierten Zink- und Eisenblechen matte, braunfleckige Messingniederschläge, wahrend das veränderte Bad selbst nach Ablauf einer Stunde noch blanke, messingfarbige Niederschlage gab. Da ich von meiner Untersuchung des cyankalischen Kupferbades her wusste, dass in dem Originalbad noch unverändertes Mononatriumsulfit vorauszusetzen war, weil die Einwirkung des Mononatriumsulfits auf Natriumcarbonat in der vorgeschriebenen Verdünnung keine vollständige ist, so konnte ich die Entstehung der matten Niederschläge nur auf die Wirkung des Mononatriumsulfits zurückführen. Der experimentelle Nachweis gelang mir schon durch Zugabe von 3 g Mononatriumsulfit zu einem Liter des nur mittels Dinatriumsulfit hergestellten Bades. Dieses vorher ganz tadellose Bad zeigte nach dem Zusatz bereits nach 10 Minuten bei gleichen Versuchsbedingungen braune Streifen; eine weitere Zugabe von 3 g Mononatriumsulfit bewirkte ein Auftreten der braunen Flecken bereits nach 5 Minuten Einhängedauer.

Wie aus diesen Versuchen zu ersehen ist, spielt bei cyankalischen Messingbädern das Mononatriumsulfit die entgegengesetzte Rolle, wie bei cyankalischen Kupferbädern. Bei Verwendung frischer Messingbäder wird vielfach über ungleichmässiges Arbeiten derselben geklagt. Ein Teil dieser Klagen

würde gewiss aufhören, wenn nur mittels Dinatriumsulfit bereitete Bäder in Verwendung kämen. Das vor dem Gebrauch frischer Bäder zur Erzielung eines gleichmässigen Niederschlages häufig empfohlene Abkochen scheint hauptsachlich den Zweck zu haben, das von der Badherstellung eventuell vorhandene Mononatriumsulfit gänzlich umzusetzen.

Zur Herstellung blanker Messingniederschläge kann das oben beschriebene, veränderte Bad mit Vorteil verwendet werden; es arbeitet am besten mit der Stromdichte $N D_{100} = 0,3$ Ampère mit ca. 3 Volt.

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger.* (Fortsetzung.)

Stromerzeugung.

a) Elemente.

Auf dem Gebiete der galvanischen Elemente ist in diesem Jahre wenig wertvolles zu verzeichnen. In den allermeisten Fällen handelt es sich bei den vorliegenden Neuerungen nur um die Anordnung der wichtigen Bestandteile des Elementes, der Elektroden oder des Elektrolyten, von neuen Kombinationen ist nicht die Rede. Diese Verhältnisse sind erklärlich, wenn man weiss, dass die Elemente heutzutage weniger Bedeutung als Stromquellen haben wie früher, nachdem die Akkumulatoren vielfach intensivere und die elektrischen Anlagen sichere Elektrizitätsquellen geworden sind. Dazu kommt, dass zwar nicht die Möglichkeit neue Anordnungen zu ersinnen, aufgehört hat, aber doch bequeme und brauchbare Konstruktionen in genügender Auswahl vorliegen.

Ein gutes Element dürfte das von der Columbus, Elektrizitäts-Gesellschaft in Ludwigshafen a. Rh. (D. R. P. 114 486) sein. Bei demselben besteht der Depolarisator aus Quecksilberchlorür, Graphitpulver und kohlensaurem Kalk, der Elektrolyt aus Chlorzinklösung, während die Elektroden Kohle oder Platin und metallisches Zink sind. Ueber dieses Element bringt der Elektrotechnische Anzeiger 1901, 308[47]) eine genauere Beschreibung. — In dem Element von H. de Rufz de Lavison (D. R. P. 109 845)[48]) geschieht die Depolarisation des Wasserstoffs durch heisse Luft, welche in einem aus Kupferdrahtgewebe hergestellten Behälter eingeblasen wird. Den gleichen Zweck erreichten L. Guitard und E. H. Roch (D. R. P. 111 407)[49]) dadurch, dass dem Elektrolyten unter höherem Druck stehender Sauerstoff, Chlor und Brom aus einem Vorratsgefäss nach Bedarf zugeführt wird. — W. Stepney Rawson (D. R. P. 114 487)[50]) hat eine galvanische Batterie mit innerer Heizung konstruiert, welche einen geschmolzenen Elektrolyten enthält. — Bei dem galvanischen Element von H. J. Dercum (D. R. P. 114 483)[51]) sind eine grössere Anzahl von Zink- und Kohleelektroden angeordnet, so zwar, dass die Zinkelektroden mit dem isolierten Boden, die Kohlenelektroden mit den Seitenwänden des Kastens in Verbindung stehen. — A. Krayn hat ein galvanisches Kippelement mit Drehvorrichtung sich patentieren lassen (D. R. P. 116 837)[52]). Die Anordnung ist hier so getroffen, dass das Element in ein Gestell eingebaut ist, so dass beim Niederdrücken das Elementgefäss um 90° gedreht wird und sich mit dem Elektrolyten füllt, während beim Aufhören des Druckes die Lösung in das Vorratsgefäss zurücklauft und so die Elektrizitätserzeugung aufhört. — Die Vorrichtung zum Füllen und Entleeren von Batterien von W. A. Th. Müller und Adolf Krüger (D. R. P. 111 406)[53]) besteht in folgendem: Das Batteriegefäss enhalt zur Feststellung der Elektroden Rippen, welche hohl sind und unten mit dem Elektrolytraum, oben mit einer abgeschlossenen Rinne verbunden sind, welch letztere mit einem Vorratsgefäss in Verbindung steht, sodass durch Höher- und Niederstellen desselben die Füllung oder Entleerung des Batteriegefässes erfolgen kann. — Ueber die Be-

[47]) Diese Zeitschr. VIII. 187.
[48]) Diese Zeitschr. VII. 207.
[49]) Diese Zeitschr. VII. 275.
[50]) Diese Zeitschr. VIII. 93.
[51]) Diese Zeitschr. VIII. 93.
[52]) Diese Zeitschr. VIII. 139.
[53]) Diese Zeitschr. VII. 275

handlung von Cupronelementen, die eine sehr bequeme Elektrizitätsquelle für kleine elektrochemische Versuche darstellen, verbreitet sich mit bemerkenswerten Vorschlägen E. Jordis [54].

b) Akkumulatoren.

In neuerer Zeit benutzt man vielfach zur Herstellung der Sammlerplatten Träger aus isolierendem Material, in das die aktive Masse mit den metallischen Zuleitungen eingebettet ist, um das Gewicht des Akkumulators zu verringern und denselben gegen Stösse unempfindlicher zu machen. Dies ist besonders wichtig für Batterien, welche Traktionszwecken dienen, nur bleibt es zweifelhaft, ob dadurch wirklich die Lebensdauer erhöht wird, denn der Zusammenhang der aktiven Masse mit der leitenden Grundlage ist bei solchen Konstruktionen ein ziemlich geringer. Von solchen Konstruktionen sind folgende zu erwähnen: Die Sammlerelektrode von W. M. Mc Dougall (D. R. P. 110 929) [55] besteht aus einem gitterartigen Träger aus nicht leitendem Material, in welchen die aktive Masse eingestrichen ist und den Strom durch in Kanälen untergebrachte Zuleitungsstreifen aus Blei zugeführt erhält. — A. Ricks (D. R. P. 113 207) [56] hat sich gleichfalls einen Masseträger patentieren lassen, der aus nichtleitendem Stoff besteht und nach aufwärts gekehrte Rippen enthält, in welche die aktive Masse samt geeigneten Stromzuführungen zu liegen kommt. Auch bei der Sammlerelektrode von C. Silber (D. R. P. 114 026) [57] ist der Masseträger nicht leitend, und zwar besteht derselbe aus einem Rahmen, welcher die aktive Masse und ein Gitterwerk aus Bleidraht aufnimmt. Die aktive Masse wird mittest durchlöcherter Hartgummiplättchen, welche mit Hartgummistäben verbunden sind, von beiden Seiten fest, aber mit elastischem Druck an das Gitter gepresst.

Neben diesen Neuerungen werden aber auch die alten Konstruktionen immer wieder zu verbessern getrachtet. Die Kölner Akkumulatoren-Werke Gottfried Hagen haben sich eine Rippenplatte patentieren lassen (D. R. P. 116 924) [58], welche den Abzug der Gase, die bei der Ladung und beim Stehen des Akkumulators auftreten, erleichtern soll. Zu diesem Zwecke sind die sehr schmalen Rippen senkrecht durchschnitten, so dass die Rippen zickzackförmig in der Plattenoberfläche verlaufen. — Bei dem Verfahren zur Herstellung der negativen Elektroden für elektrische Sammler von A. Müller (D. R. P. 118 088) [59] wird die eigentliche Elektrodenplatte besonders hergestellt und dann durch Einpassen in den Elektrodenrahmen leitend befestigt. — Bei der Sammlerelektrode von R. Käs (D. R. P. 114 484) [60] befindet sich die aktive Masse in kleinen Bleikästchen, welche übereinander angeordnet sind, so zwar, dass durch angebrachte Stege ein genügender Zwischenraum zwischen den einzelnen Kästchen zur Herstellung einer guten Zirkulation des Elektrolyten bleibt. — Eine Sammlerelektrode aus aneinanderliegenden Bleistreifen haben sich die Sächsischen Akkumulatoren-Werke patentieren lassen (D. R. P. 111 264) [61] — Die Akkumulatorenplatte von S. Y. Heebner (D. R. P. 114 485) [62] ist eine Massenplatte, welche so hergestellt wird, dass eine Anzahl von Metallstreifen an ein Querstück angelötet ist, und die entstandenen Oeffnungen mit aktiver Masse ausgefüllt werden. — Nach dem Patente von J. Myers (D R. P. 116923) [63] werden Sammlerplatten in der Weise hergestellt, dass man oxydfreien Bleischwamm zuerst bis zu einem spezifischen Gewicht von 4 und nach dem Trocknen in sauerstofffreier Atmosphäre bis zu dem spezifischen Gewichte 7,75 zusammenpresst. — H. H. Strecker (Engl. Pat. No. 9351 [1899]) benutzt zur Herstellung von Masseplatten Mennige und andere höhere Oxyde des Bleies, weil solche mit Schwefelsäure neben Bleisulfat noch Bleisuperoxyd ergeben und dadurch poröser und leichter formierbar werden. — Zur Erhöhung der Porosität der Masse von Sammlerplatten wird nach dem Verfahren von C. Fr. Th. Stendebach und H. M. Fr. Reitz (D. R. P. 117 925) [64] derselben eine grössere Menge Zucker zugesetzt, und um zu verhindern, dass durch die Formierungsflüssigkeit der Zucker zu rasch herausgelöst und dadurch die Platte zerstört wird, wird die letztere noch in Oel eingetaucht. — Zur Trennung der positiven und negativen Elektroden im Akkumulator verwendet O. Behrend (D. R. P. 111 405) [65] Platten aus Lufah, welche den Elektrolyten aufgesaugt halten, ohne von ihm verändert zu werden.

[54]) Zts. f. E. VII. 469.
[55]) Diese Zeitschr. VII. 230.
[56]) Diese Zeitschr. VIII. 69.
[57]) Diese Zeitschr. VIII. 70.
[58]) Diese Zeitschr. VIII. 164.
[59]) Diese Zeitschr. VIII. 188.
[60]) Diese Zeitschr. VIII. 93.
[61]) Diese Zeitschr. VII. 230.
[62]) Diese Zeitschr. VIII. 92.
[63]) Diese Zeitschr. VIII. 164.
[64]) Diese Zeitschr. VIII. 139.
[65]) Diese Zeitschr. VII. 253.

Die Akkumulatoren- und Elektrizitäts-Werke, Aktiengesellschaft vorm. W. A. Boese & Co. in Berlin hat sich zwei die Herstellung von Akkumulatoren betreffende Verfahren patentieren lassen. Das erste betrifft eine Bleipresse zum Walzen der Sammlerplatten (D. R. P. 111 509)[66]), welche eine aus Scheiben bestehende Walze enthält, so gestaltet, dass die Bleiplatten mit schräg gestellten Rippen, die durch Leisten getrennt sind, versehen werden.

Nach dem anderen Verfahren (D. R. P. 111 912) wird die verbrauchte Masse der Sammlerplatten, welche aus Bleischwamm, Bleisulfat und organischen Bleiverbindungen besteht, dadurch wieder für die Wiederverwendung präpariert, dass man sie nach dem Waschen mit Ammoniumcarbonat digeriert, um alles in Bleicarbonat überzuführen, das hierauf durch Erhitzen auf 300—350° in Bleioxyd verwandelt wird.

Wieder ist von Versuchen zu berichten, aus anderen Materialien als Blei Akkumulatoren herzustellen. Wie weit dieselben Erfolg haben, lässt sich vorläufig nicht absehen, im grossen und ganzen aber muss konstatiert werden, dass alle diese Neuerungen wesentlich teuerer zu stehen kommen, als der alte Bleiakkumulator. E. W. Jungner (D. R. P. 113 726 und 114 905)[67]) verwendet als Elektroden in alkalischer Lösung eine Silberschwamm- und eine Cadmiumelektrode. Erstere erhält er durch Reduktion von Chlorsilber, sie soll im alkalischen Elektrolyten bei der Ladung in Silbersuperoxyd übergehen, letztere wird gewonnen, indem Cadmiumoxyd auf ein Netz von Cadmiumdrähten aufgetragen wird, sie erleidet bei der Ladung Reduktion zu metallischem Cadmium. — Viel Staub hat der neue Edison-Akkumulator aufgewirbelt, der nach einem Bericht in dieser Zeitschrift, VIII, 83, aus einer Anode von Eisen- und einer Kathode von Nickelsuperoxyd besteht, welche in Kalilauge eingesetzt sind und eine mittlere Entladespannung von 1,1 Volt aufweist. Eine ziemlich absprechende Kritik dieses Akkumulators ist in dieser Zeitschrift, VIII, 97 veröffentlicht. Noch einen anderen Akkumulator hat Edison angegeben, dessen Elektroden in alkalischer Lösung aus Kupfer und Cadmium bestehen. Ueber diesen Akkumulator fällt R. Gahl[68]) ein sehr ungünstiges Urteil. So beträgt die Entladespannung nur 0,38 Volt, die Ladespannung 0,5 Volt bei verhältnismässig kleiner Stromdichte. Es müssten also immer 5 solcher Zellen hintereinander geschaltet werden, um die Spannung einer einzigen Akkumulatorenzelle aus Blei zu erreicheu. — Ein gewisses Interesse besitzt der Gasakkumulator von Commelin und Viau, den A. Bainville in L'Electr. 20, 282 beschreibt. Dieser stellt gleichzeitig ein Metall- und ein Gasvoltameter vor. Als Elektrolyt dient Cadmiumsulfat, die Anode wird von einem Kohlezylinder oder Kohleröhren, die Kathode aus Hartblei gebildet. Die Wirkungsweise des Akkumulators ist die folgende: Bei der Ladung scheidet sich am Blei Cadmium aus, während an der Kohle Sauerstoff entweicht, welcher in einem Gasbehälter unter Druck aufgefangen wird. Bei der Entladung löst sich das Cadmium wieder auf, und der an der Kohle nun erscheinende Wasserstoff wird durch den dort vorhandenen Sauerstoff verbrannt. — St. v. Laszczynski unterwirft eine Anzahl von neuen Stromsammlern aus anderen Materialien als Blei einer kritischen Besprechung[69]). Nach seiner Ansicht dürfte der von E. Jungner angegebene Akkumulator mit Silbersuperoxyd als Depolarisator wenig Bedeutung gewinnen, weil er zu teuer kommt. Aussichtsreicher sei der von Michalowski, bei welchem die positive Platte Nickelsesquioxyd enthält, während die Kathode aus Zink, der Elektrolyt aus Alkalihydroxyd besteht. Grosse Bedenken bestehen dagegen bezüglich des neuen Edison-Akkumulators.

Noch wäre ein ausführlicher Bericht über den Progress-Akkumulator[70]) zu erwähnen, in dem besondere Beachtung die Lade- und Entladeversuche verdienen.

c) Hilfsapparate.

Die wichtigsten Apparatbestandteile für elektrochemische Zwecke sind bekanntlich die Elektroden und Diaphragmen. Was erstere anbelangt, so ist allerdings kein Zweifel darüber, dass Platin oder Platiniridium das idealste Elektrodenmaterial für wässerige Elektrolyte darstellt. Sein hoher Preis aber zwingt in weitaus den meisten Fällen dazu, dasselbe durch Kohle zu ersetzen, obgleich es bekannt ist, dass die Kohle nur wenig widerstandsfähig gegenüber den elektrolytischen Einwirkungen ist. Für schmelzflüssige Elektrolyten kann übrigens Kohle als Anodenmaterial kaum umgangen werden. F. Winteler[71]) hat nun die Verhältnisse, welche für die Verwendung der Kohle zu

[66]) Diese Zeitschr. VII. 276.
[67]) Diese Zeitschr. VIII. 46, 111.
[68]) Zts. f. Elektrotechn. 1901. Heft 17.
[69]) Zts. f. E. VII. 821.
[70]) Diese Zeitschr. VIII. 130.
[71]) Zts. f. E. VII. 356.

elektrolytischen und elektrothermischen Prozessen wichtig sind, einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Bei solchen wässerigen Prozessen, bei denen Sauerstoff entsteht, kann Kohle nie verwendet werden, da sie Oxydation im Elektrolyten erfährt und denselben verunreinigt. Dagegen kann Kohle für Chloridelektrolysen unter bestimmten Bedingungen gut als Elektrode dienen. Sie darf aber vor allen Dingen nur sehr geringe Mengen von Kohlenwasserstoffen enthalten, weil dieselben von Chlor zerstört werden und raschen Zerfall erleiden. Damit die Kohlen nicht durch die Gasentwicklung zersprengt werden, dürfen sie nur wenig porös sein, und ferner sollen keine anorganischen Verunreinigungen, welche von dem Elektrolyten oder von den anodisch entstehenden Gasen angegriffen werden können, in der Kohle vorhanden sein. Für die Darstellung von Aluminium können Kohlenwasserstoffe in der Kohle in grösserem Betrage anwesend sein, weil ja auch die Kohle bei diesem Prozesse verbrennt; schädlich ist dagegen der Gehalt an Silicium, welcher zur Verunreinigung des Aluminiums führt. Kohle aus Petroleum- oder Theerkoks erfüllt hier alle Anforderungen. Für die Carbidfabrikation endlich kann auch eine unreinere Kohle benützt werden, da die Rohmaterialien selbst wenig rein sind. — Eine interessante Schilderung der Entwicklung der Kunstkohlenfabrikation verdanken wir J. Zellner[72].

Was die Diaphragmen anbelangt, so ist nur zu erwähnen, dass es Le Blanc[73] im Verein mit der Mettlacher Firma Villeroy & Boch gelungen ist, ein in sauren Lösungen sehr beständiges und billiges Diaphragma herzustellen, das zudem in ganz bedeutenden Dimensionen fabriziert werden kann. Neuerdings hat Le Blanc ein ähnliches Diaphragma gefunden, das nur die Hälfte des Widerstandes des obigen Diaphragmas besitzt.[73a])

Eine originelle Speisevorrichtung für elektrolytische Zersetzungsapparate, welche einen gleichmässigen Zufluss des Elektrolyten zum Elektrolyseur unabhängig von dem Niveau im Reservoir bewerkstelligt, ist H. Carmichael (D. R. P. 112818)[74] patentiert worden. — Ein Apparat von Otto (D. R. P. 114738) zur selbstthätigen Zuführung bestimmter Chemikalienmengen zu Flüssigkeiten besteht aus 2 Behältern, welche durch einen Wagebalken successive und automatisch mit der Wasserleitung verbunden und nach geschehener Füllung zum Auslaufen gebracht werden. — Zur Bestimmung des Gewichts von in elektrolytischen Bädern niedergeschlagenen Metallen hat W. Pfanhauser jr.[75]) eine voltametrische Wage (D. R. P. 120843) konstruiert, welche in den Stromkreis der galvanoplastischen Zelle eingeschaltet wird und ein durch eine Wage beeinflusstes Kupfervoltameter vorstellte. Ist die dem gewünschten Edelmetall-(Silber, Gold)Niederschlag entsprechende Menge Kupfer abgeschieden, so schaltet die Wage den Strom selbstthätig aus und kündet dies gleichzeitig durch ein elektrisches Glockensignal an. Wie nun P. Ferchland[76]) darthut, ist diese voltametrische Wage schon im Jahre 1880 dem Prinzip nach von Edison angegeben worden.

Nachdem Bredig und Hahn ihr Ampèremanometer[77]) veröffentlicht hatten[78]), beschreibt André Job[79]) ebenfalls ein solches Instrument, für das er nicht nur die Priorität, sondern auch eine grössere Genauigkeit beansprucht. Ostwald[80]) bemerkt hierzu, dass das Prinzip dieses Apparates zuerst von ihm benutzt wurde, um die periodischen Aenderungen metallischen Cbroms zu demonstrieren. Bredig und Halm erklären weiterhin[81]), dass ihr Apparat schon wesentlich vor dem Job's beim deutschen Patentamt angemeldet wurde. — Einen Elektrodenrührer für elektrolytische Reduktionsprozesse hat W. Löb[82]) konstruiert, auch B. Neumann veröffentlicht[83]) einen ähnlichen Rührer mit gasdichtem Verschluss. — Erwähnt sei noch eine auch für elektrolytische Zwecke sehr geeignete Laboratoriumskreispumpe von E. Jordis[84]).

Zur fortlaufenden Einschaltung von Gruppen einer Sammelbatterie hat sich J. Thomson (D. R. P. 114302)[85]) einen walzenartigen Umschalter patentieren lassen. — Um eine zu weitgehende Entladung von Akkumulatorenbatterieen zu verhindern und ein diesbezügliches Signal zu geben, hat die Pope Manufacturing Company Hartford eine Vorrichtung konstruiert (D. R. P. 116945)[86]), welche entweder auf der Differenzwirkung

---

[72]) Zts. f. E. VII. 517.
[73]) Zts. f. E. VII. 294.
[73a]) Zts. f. E. VII. 653.
[74]) Diese Zeitschr. VIII. 44.
[75]) Zts. f. E. VII. 923.
[76]) Zts. f. E. VII. 976.
[77]) Zts. f. E. VII. 259.
[78]) s. a. diese Zeitschr. VII. 261.
[79]) Zts. f. E. VII. 420.
[80]) Zts. f. E. VII. 448.
[81]) Zts. f. E. VII. 453.
[82]) Zts. f. E. VII. 303.
[83]) Zts. f. E. VII. 359.
[84]) Zts. f. E. VII. 464.
[85]) Diese Zeitschr. VIII. 70.
[86]) Diese Zeitschr. VIII. 188.

einer Strom- und Spannungsspule oder auf der Vereinigung eines Strom- und Spannungsmessers beruht, wodurch gleichzeitig vermieden wird, dass bei momentaner Ueberlastung der Batterie Ausschaltung erfolgt.

Von Interesse ist noch die Stromverteilungsanlage für das kaiserlich technologische Institut zu Tomsk in Sibirien, ausgeführt von W. Schuen[87]) und die Einrichtung des elektrochemischen Laboratoriums an der Universität von Pennsylvania[88]).

Metallurgie und Galvanotechnik.

Auf elektrometallurgischem Gebiet ist wenig wertvolles bekannt geworden. Es sei gleich einleitend auf einen sehr interessanten Vortrag aufmerksam gemacht, den J. W. Swan bei dem General Meeting in dem Chemical Lecture Theatre der Universität Glasgow gehalten hat[89]), in welchem er zuerst die Elektrometallurgie der Metalle, Kupfer, Zink, Silber, Gold, Nickel, Aluminium, Magnesium, Natrium, ferner die elektrolytische Alkaliindustrie, Ozondarstellung, Salpetersäuregewinnung und die pyroelektrochemischen technischen Prozesse vom industriellen Standpunkte bespricht. — Die Kupferraffination in Anaconda ist in Electrical World and Engineer 37, 186 beschrieben. Das Anodenmaterial ist ziemlich reines Kupfer (99—99,6%), es wird zu Platten gegossen, welche die Anoden grosser elektrolytischer Bäder bilden und pro frisch beschickte Zelle ein Gesamtgewicht von 4000 kg haben. Vorhanden sind 1400 Zellen, welche ein Strom von 4000 Amp. durchfliesst, wobei die Stromdichte 130 Amp. pro qm beträgt. Die Spannung jeder einzelnen Zelle ist 0,015—0,05 Volt. — G. Codora beschreibt[90]) die verschiedenen Prozesse der elektrolytischen Kupfergewinnung aus Erzen.

Von elektrometallurgischen Verfahren, welche auf der Elektrolyse in wässerigen Lösungen oder im Schmelzflusse beruhen, ist folgendes erwähnenswert: Das Verfahren der elektrolytischen Raffination von Rohnickelschmelzen von Le Verrier (D. R. P. 112 890)[91]) benützt als Elektrolyten ein Bad aus Nickelammoniumchlorid und Natriumchlorid, dem zeitweilig ein Alkalihypochlorit zugesetzt wird, um das in den Rohnickelanoden vorhandene und in Lösung gehende Eisen als Hydroxyd zu fällen. — M. Kugel (D. R. P. 117 054)[92]) setzt, um zähes, walzfähiges Nickel in beliebiger Dicke elektrolytisch abzuscheiden, dem Bade eine starke Mineralsäure zu und elektrolysiert bei 30°. — Ein Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Metalllegierungen aus einem Schwermetall und einem Alkali- bezw. Erdalkalimetall, welches die Verschiedenheit des spez. Gewichts der Metalllegierungen benützt, ist Ch. E. Acker (D. R. P. 110 548)[93]) patentiert worden. — Von grösstem Interesse ist das Verfahren von Ashcroft und Swinburne zur Verarbeitung sulfidischer Erze, welches der erstere in einem Vortrag vor dem Institute of Mining and Metallurgy geschildert hat. Dasselbe besteht darin, dass man den Schwefel des Erzes mit Chlorgas bei höherer Temperatur entfernt, aus den geschmolzenen Chloriden die edlen Metalle, Gold und Silber, durch Blei oder fraktionierte Elektrolyse abscheidet, denn die Gangart und das Eisen aus der Schmelze eliminiert, um endlich das zurückbleibende reine Zinkchlorid in geschmolzenem Zustand zu elektrolysieren. Dabei erhält man Zink und Chlor, welch letzteres wieder auf neues Erz zur Einwirkung gelangt. — Ueber das System Stassano, der Gewinnung von Eisen und Stahl im elektrischen Ofen, welches in Italien im Thal von Camonica ausgeführt werden soll, verbreitet sich J. B. C. Kershaw[94]). Dasselbe soll sich besonders in Ländern, welche grosse Wasserkräfte, dafür aber wenig Kohlen besitzen, als vorteilhaft erweisen. — Metallisches Molybdän haben Rogers und Mitchell[95]) durch Elektrolyse eines Molybdänoxyds Mo_3O_8 erhalten.

Weitere Schmelzverfahren siehe im Kapitel Pyroelektrochemie.

Auf galvanotechnischem Gebiete ist wenig neues geleistet worden.

A. Fischer[96]) erhält ein zur Glanzverkupferung von Zink- und Eisenblechen dienendes cyankalisches Kupferbad durch Ersatz der von Pfanhauser angegebenen Salze Mononatriumsulfit und Soda durch Dinatriumsulfit, welchem noch kleine Mengen von Mononatriumsulfit beigefügt werden, um im Bade Gelegenheit zur Entstehung kleiner Mengen von Blausäure zu geben, welche die Bildung eines glänzenden Niederschlages befördert. — W. Pfanhauser[97]) ist es ge-

[87]) Zts. f. E. VII. 1017.
[88]) Diese Zeitschr. VIII. 193.
[89]) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 20. 663.
[90]) Elettricità. 20. 20
[91]) Diese Zeitschr. VIII. 45.
[92]) Diese Zeitschr. VIII. 189.
[93]) Diese Zeitschr. VII. 208.
[94]) Electr. Rev. Diese Zeitschr. VIII. 16.
[95]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 22. 350.
[96]) Diese Zeitschr. VIII. 192.
[97]) Metallarb. 1900. 25. 310. Diese Zeitschr. VII. 229.

lungen, ein Verfahren zu finden, um besonders Nickel in starken Schichten und in relativ kurzer Zeit niederzuschlagen, doch hat er es unterlassen, darüber näheres verlauten zu lassen. — Bekanntlich halten galvanische Metallüberzüge auf Aluminium nur schlecht, wenn das Metall nicht einer besonderen Vorbereitung unterworfen wird. M. B. Ryan (D. R. P. 116 319)[98]) behandelt zu diesem Zweck das Aluminium vor dem Amalgamieren mit Phosphorsäure, wodurch die merkwürdige fettige Oberfläche des Aluminiums verschwindet, und das Festhalten von galvanischen Niederschlägen erreicht wird.

Die gewöhnliche Vorbereitung von Metallen zur Aufnahme galvanischer Ueberzüge besteht in der Entfernung von Fett- und Oxydschichten, welche ein festes Anhaften sonst unmöglich machen. Neben mechanischen und rein chemischen Methoden benutzt man hierzu neuerdings auch elektrolytische Verfahren. Eine grössere Anzahl solcher, so das von Cowper Coles und der Vereinigten Elektrizitäts-Aktiengesellschaft Wien, sind in einer Abhandlung im Elektrotechnischen Anzeiger 22, 108[99]) besprochen. Das letztere Verfahren benutzt, wie die Patentschrift (D. R. P. 112 341)[100]) angiebt, als Elektrolyt eine Salzlösung, deren Anion das als Anode zu reinigende Metall angreifen kann, während an der Kathode ein lösliches Hydroxyd entsteht. Letzteres fällt das in Lösung gegangene Metall als Oxydhydrat aus, wodurch der Elektrolyt immer wieder von neuem regeneriert wird.

Bei dem Verfahren der Columbus Elektrizitätsgesellschaft (D. R. P. 112 186)[101]) zur Erzeugung elektrolytischer Niederschläge auf Eisenplatten oder Blechen sind die Elektroden horizontal angeordnet, so zwar, dass die Kathoden durch die als Elektromagnete ausgebildeten Kontakte über den Anoden schwebend gehalten werden. In dieser Aufhängung werden die Bleche durch das Bad hindurch bewegt. Bei der Ausführung des Verfahrens hat es sich gezeigt, dass sich die Platten wegen der vorhandenen Beulen nur an wenigen Punkten ihrer Oberfläche an die tragenden und die Stromleitung vermittelnden Kontakte anlegen und dass sich an den letzteren gleichfalls Metall niederschlägt, das nur schwer mehr entfernt werden kann. Die Patentinhaber suchen dies nach dem D. R. P. 113 870 dadurch zu verbessern, dass sie die Elektromagnete nur zum Halten verwenden, während der Strom durch besondere federnde Kontakte zugeführt wird.

Die Vorzüge der elektrolytischen Verzinkung, wie sie die Aktiengesellschaft Langscheder Walzwerke und Verzinkereien in Langschede an der Ruhr ausführt, werden in dieser Zeitschrift, VIII, 17 geschildert.

Ueber die Stromregulierung in galvanischen Bädern verbreitet sich W. Pfanhauser[102]). Er weist darauf hin, wie man anstatt der Beobachtung einer bestimmten Niederschlagsstromstärke auch die Spannung am Bade regulieren kann, wobei allerdings auf die besonderen Eigentümlichkeiten mancher Objekte, dann aber auch auf Entfernung und Verhältnis der Oberflächen der Elektroden entsprechend Rücksicht genommen werden muss.

Als hierher gehörig sei noch das Verfahren von Josef Rieder (D.R.P. 113453)[103]), die elektrochemische Metallfärbung betreffend, erwähnt. Bei demselben wird durch die Anwendung eines gelatinösen Elektrolyten der Einwirkung der anodisch entstehenden Gase auf das zu färbende Metall gesteigert, indem diese elektrolytischen Produkte nicht entweichen können, sondern an dem Metallstück verbleiben. — Interessant ist noch die galvanische Herstellung von Schleifwerkzeugen, wie sie J. Rieder[104]) beschreibt. Zu diesem Zwecke wird Schmirgel oder Carborundumsand mit einer Lösung von Wachs in Benzin angefeuchtet und nach dem Trocknen mit Graphitpulver geschüttelt. Dadurch wird die Oberfläche der einzelnen Sandkörnchen leitend, so dass dieselbe, auf eine leitende Unterlage gebracht, sich galvanisch mit Kupfer überziehen lässt. Dieses verkittet die Körner aufs innigste, und durch Abschleifen lassen sich Werkzeuge von allen Formen darstellen, die eine gute Schleifwirkung mit nur geringer Abnutzung verbinden.

Pyroelektrochemie.

Die wirtschaftliche Depression, die sich überall geltend macht, ist im Gebiete der elektrothermischen Industrie recht fühlbar geworden. Das Interesse für das Calciumcarbid beginnt allmählich zu erlahmen, man sucht neuerdings andere Produkte an seiner Stelle zu gewinnen, um die vorhandenen Anlagen auszunützen. Eine Anregung dieser Art bringt ein Bericht in dieser Zeitschrift, VIII.

[98]) Diese Zeitschr. VIII. 139.
[99]) Diese Zeitschr. VII. 273.
[100]) Diese Zeitschr. VIII. 19.
[101]) Diese Zeitschr. VIII. 19.
[102]) Die Elektrizität. 22. 518. Diese Zeitschr. VIII. 43.
[103]) Diese Zeitschr. VIII. 46.
[104]) Zts. f. E. VII. 765.

102. Von neueren Konstruktionen elektrischer Oefen ist wenig zu berichten. Im elektrischen Ofen von Ch. Keller[105]) sind die Elektroden auf wagenartigem Unterbau befestigt und können zum Zwecke der Regulierung und Herausnahme des Schmelzguts seitlich verschoben werden. Ein elektrischer Ofen der Aktiengesellschaft für Trebertrocknung arbeitet in der Weise, dass das zu schmelzende Material, bevor es in die Zone des Lichtbogens kommt, durch Widerstandserhitzung entsprechend vorgewärmt wird.

Um eine möglichst grosse Wärmewirkung zu erzielen, verwendet G. Brandt (D. R. P. 110 614)[106]) ein langes, eventuell durchlöchertes Kohlenband. Einen elektrischen Ofen für den Laboratoriumsgebrauch beschreiben S. A. Tucker und H. R. Mordy[107]).

Ueber die Darstellung des Phosphors nach dem Verfahren von F. J. Machalske handelt ein gut illustrierter Artikel in dieser Zeitschrift VIII, 59[108]). Der Prozess geht kontinuierlich vor sich, als Ausgangsmaterial dienen die gewöhnlichen natürlichen Phosphate, dieselben werden mit Kohle in grossen Oefen bei 2000 Amp. verschmolzen. Die nebenbei entstehende Schlacke läuft fortwährend aus dem Ofen ab. Bei seinen Versuchen der Phosphordarstellung will Machalske eine neue Metallverbindung vom Aussehen des Silbers erhalten haben, deren Eigenschaften sehr merkwürdig sind. So soll dieser Körper äusserst beständig sein, bei gewöhnlicher Temperatur einen guten Leiter für Elektrizität bilden, über 100° aber eigentümlicherweise den Strom nicht mehr leiten. — Zur Darstellung von Silicium durch elektrische Erhitzung eines Gemisches von Kieselsäure und Kohle setzt B. Scheid (D. R. P. 112 800) noch ein basisches, neutrales oder saures Alkali- oder Erdalkalisilikat zu, um zu verhindern, dass der bei der Reaktion entstehende Siliciumdampf entweicht. Die Ausbeute steigt dadurch leicht auf das Vierfache.

C. P. Townsend hat eine Abhandlung über die Bildung von Graphit und Kohle unter dem Einfluss der elektrischen Erhitzung veröffentlicht[109]). Die Zeitschrift für Calciumcarbidfabrikation und Acetylenbeleuchtung (5, 63) beschreibt die zur Fabrikation von Carborundum an den Niagarafällen bestehenden Anlagen. — Die Bedeutung des Ferrosiliciums in der Eisentechnik, die verschiedenen Eisensilicide und deren Darstellung, sowie die Gewinnung von Ferrosilicium im elektrischen Ofen aus kieselhaltigen Eisenerzen und Eisenschlacken unter Berücksichtigung der technischen Verhältnisse schildert sehr eingehend Gustave Gin[110]).

Für die Verwertung des Calciumcarbids als Reduktionsmittel wichtig sind die Versuche von Fr. v. Kügelgen[111]). Eine weitere Verwendung von Calciumcarbid hat Geelmuyden[112]) in der Benutzung desselben zur Reduktion von Pyriten, Antimonerzen und Sulfiden gefunden. So wird Kupfersulfid bei 1500° in Kupfer und Schwefelcalcium, Kupferkies in kohlehaltiges Eisen, Kupfer und Schwefelcalcium verwandelt. Bei Metallen, die hierbei flüchtig sind, wie Zink, müssen natürlich zur Kondensation der entweichenden Dämpfe Vorlagen verwendet werden.

Um aus arsenhaltigen Erzen, welche Edelmetalle enthalten, das Arsen zu entfernen, erhitzt G. M. Weitmann[113]) dieselben in einem besonderen, mit Kondensationsvorrichtungen versehenen Ofen durch einen Wechselstrom zwischen Eisenelektroden und in einer Stickstoffatmosphäre. Das Arsen entweicht, und es bleibt Schwefeleisen mit den Edelmetallen zurück. Der Stickstoff, der für diesen Prozess nötig ist, wird durch Verbrennen von Arsen in einem Luftstrome erhalten.

Die Versuche, der Hitze des elektrischen Lichtbogens zur Herstellung von Glas zu verwenden, mehren sich und haben schon praktische Gestalt angenommen. Bermbach beschreibt in dieser Zeitschrift VIII, 121 in sehr eingehender Weise das Verfahren, das eine Kölner Gesellschaft Becker & Co. ausnutzt. Darnach wird der Glassatz unter einer Anzahl von Lichtbögen vorbeigeführt, die denselben sofort zum Schmelzen bringen. Das geschmolzene Glas fliesst hierauf in Häfen, wo es zur Läuterung einige Zeit verbleibt, um dann sofort verarbeitet zu werden. Der Aufwand an Kohle beträgt 1,5 kg für 1 kg Glas, so dass auch bei Benutzung einer Dampfmaschine als Motor das elektrische Verfahren ebenso billig arbeitet, wie das Hafenofensystem. Weitere Verfahren zur Glasbereitung unter Benutzung der elektrischen Erhitzung sind von Lühne (Engl. Pat. 24 148 [1899]) und von Völker

[105]) Diese Zeitschr. VIII. 156.
[106]) Diese Zeitschr. VIII. 208.
[107]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 23. 473.
[108]) El. World and Engineer. 37. 360.
[109]) El. World and Engineer. 37. 546.
[110]) Diese Zeitschr. VIII. 148.
[111]) Zts. f. E. VII. 541, 557, 573.
[112]) El. World. 87. 925.
[113]) s. C. Hering, El. World and Engineer. 37. 670.

(Engl. Pat. 12 672 von 1900) ausgearbeitet worden.

Auch einige neue Körper sind durch elektrische Erhitzung wieder erhalten worden. E. Dufau[114]) hat durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit Calciumoxyd im elektrischen Ofen ein Calciumaluminat von der Formel $Ca\,Al_2\,O_4$ erhalten, welches durchscheinende Nadeln darstellt. Durch Aenderung der Mischungsverhältnisse gelang es nicht, andere Aluminate zu gewinnen. Samariumcarbid erhielt Moissan[115]) aus Samariumoxyd und Zuckerkohle im elektrischen Ofen. Ebenso gelang ihm die Darstellung von Neodym- und Praseodymcarbid[116]), welche, wie das Cercarbid, auf 1 Atom Metall 2 Atome Kohlenstoff enthalten. Moissan hat nun auch das reine Niob aus dem Niobit dargestellt[117]). Dieses Erz wurde zuerst mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen geschmolzen, wodurch sich Mangan, der grösste Teil des Eisens und Siliciums verflüchtigten. Die Schmelze, welche Niob und Tantal enthält, wurde hierauf mit Flusssäure und etwas Salpetersäure gelöst und mit saurem Kaliumfluorid daraus das Tantal entfernt. Das in der Lösung verbleibende Fluoroxyniobat wurde von Eisen befreit und durch Glühen in Niobsäure verwandelt. Diese diente zur Herstellung des reinen Niobs, welche durch Schmelzen mit Zuckerkohle im Verhältnis 82 : 18 im elektrischen Ofen vorgenommen wurde. Seine chemischen Eigenschaften sind dem Bor und Silicium analog. — Durch elektrische Erhitzung von Gemengen von Zuckerkohle mit Wolfram- oder Molybdänoxyden und anderen Oxyden erhielt C. L. Sargent[118]) neben einigen anderen Legierungen die folgenden: Wolframchrom (97,64 % Wo, 2,87 % Cr), Wolframcobalt (51,86 % Wo, 48,26 % Co, sehr magnetisch), Wolframnickel (50,22 % Wo, 49,88 % Ni), Molybdänwismut (91,61 % Mo, 6,5 % Bi, 2,8 % C), Molybdänmangan verschiedener Zusammensetzung, Molybdänchrom, Molybdännickel etc., welche immer etwas Kohlenstoff nebenbei enthalten. — Ein Kobaltsilicid $Co\,Si$ hat P. Lebeau[119]) im elektrischen Ofen dargestellt.

[114]) Compt. rend. 131. 541.
[115]) Compt. rend. 131. 924.
[116]) Compt. rend. 131. 595.
[117]) Comdt. rend. 133. 20.
[118]) Journ. of the Americ. Chem. Soc. 22. 784.
[119]) Compt. rend. 132. 556.

(Schluss folgt.)

REFERATE.

Der Gasakkumulator Commelin et Viau. (La Lomotion automobile, VII. Jahrg. No. 47.)

Derselbe kann als ein elektrolytischer Apparat ohne lösliche Anode angesehen werden, in welchem man zur Erzeugung des sekundären Stromes den Unterschied des Potentials nutzbar macht, der durch die chemischen

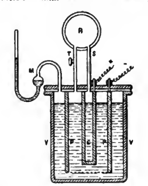
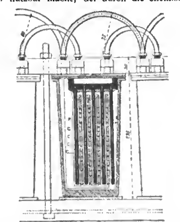


Fig. 127.
Schnitt durch den Akkumulator Commelin u. Viau.


Fig. 128. Akkumulator System Commelin u. Viau für industrielle Zwecke.

Molekularwirkungen entsteht. Während der Ladung des Elements erhält man an der negativen Elektrode oder Kathode, die den positiven Pol des Akkumulators bildet, einen metallischen Niederschlag, während an der positiven Elektrode oder der Anode Sauerstoff frei wird, der in einem geeigneten Rezipienten aufgefangen wird.

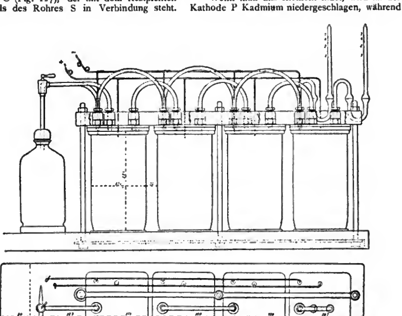
Die Anode besteht aus einem hohlen Kohlencylinder C (Fig. 127), der mit dem Rezipienten R mittels des Rohres S in Verbindung steht.

Die Kathode besteht aus einem Blei-Antimonzylinder P, der die Anode umgiebt.

Das Gefäss V, das den Elektrolyten, Kadmiumsulfat, enthält, ist hermetisch verschlossen und steht durch das Rohr T mit dem Rezipienten R in Verbindung.

Nach Angabe der Erfinder, Commelin & Viau, entstehen folgende Reaktionen:

Wenn man das Element ladet, wird an der Kathode P Kadmium niedergeschlagen, während



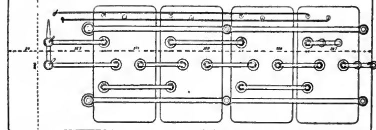


Fig. 129 und 130. Ansicht und Aufriss einer Batterie von Elementen, System Commelin u. Viau.

der Sauerstoff, der an der Anode C frei wird, sich im oberen Teil des Gefässes V ansammelt, von wo er durch das Rohr T nach dem Rezipienten R gelangt und durch das andere Rohr S sich im Innern der Anode verbreitet.

Wenn der durch das Manometer angezeigte Druck 1 kg beträgt, ist der Apparat geladen; auf eine weitere Zunahme des Druckes zu warten ist unnütz.

Beim Entladen schliesst man den Hahn T und verbindet die beiden Pole durch einen geeigneten Widerstand. Der Kadmiumniederschlag löst sich alsdann auf und geht in Sulfat über; der durch diese Reaktion frei gewordene Wasserstoff gelangt über den porösen Zylinder C, wo er auf den freien Sauerstoff trifft, mit welchem er sich zu Wasser vereinigt. Diese Reaktion dauert so lange, bis der Niederschlag vollkommen gelost ist.

Die elektromotorische Kraft des Elements beträgt 1,5 Volt. Der Stromverbrauch kann 0,30 Ampère pro Quadratdecimeter Kathodenoberfläche erreichen.

Bei dem für industrielle Zwecke konstruierten Element (Fig. 128) wird die Anode durch eine Reihe von kleinen Kohlenrohren ersetzt, die sämtlich mit ein und derselben Kammer in Verbindung stehen. Die äusseren Gefässe sind

gleichfalls unter sich verbunden derart, dass für eine Batterie nur ein Gasrezipient erforderlich ist.

Die Kathode besteht aus kleinen Celluloid-Gefässen, die über einander angeordnet sind und an deren Böden sich eine Bleiplatte von derselben Länge wie das Gefäss befindet und deren Enden durch Lötung mit dem negativen Leitungsdraht verbunden sind. Das Kadmium wird hier auf den Bleiplatten niedergeschlagen.

Die Fig. 129 u. 130 zeigen den Aufriss und den Schnitt einer Batterie von Elementen.

R.

Elektrolytische Herstellung von Metallpapier. (Electrical World and Engineer. No. 25. S. 1074.)

Es ist jetzt ungefähr 35 Jahr her, seit sich zwischen englischen Fabrikanten ein scharfer Wettstreit über die Herstellung eines möglichst grossen und dünnen Eisenblechs erhob, der seinen Hohepunkt erreichte, als die Hope Co. ein Blech herstellte, dass bei einer Flächengrösse von 1425 qcm nur 11,529 g wog, also ca. 8 mgr. auf 1 qcm, und etwa den vierten Teil so dünn war als das feinste Seidenpapier. Wie »Electrical World and Engineer« erinnert, erfand bald darauf (1873) Wood eine elektrolytische Methode für die Herstellung von Folien durch Niederschlag eines Metalls auf einer Grundfläche, von der es sich abziehen lässt. Hierdurch konnten natürlich weit dünnere Plättchen als durch Hämmern oder Walzen geliefert werden, und es ist inzwischen sogar gelungen, Goldplättchen von weniger als 0,00015 mm Dicke zu erzeugen. Zu diesem Zwecke wurde durch Walzen ein Kupferplättchen von 1/100 mm Dicke hergestellt und darauf, nachdem es sorgfältig gereinigt und poliert war, ein dünner Goldfilm galvanisch niedergeschlagen. Indem man das Plättchen, mit der Kupferseite nach unten, einige Tage auf verdünnter Salpetersäure schwimmen liess, wurde das Kupfer gelösst, so dass der Goldfilm übrigblieb, der alsdann auf Glas aufgetragen und getrocknet wurde.

Derartige Films bieten freilich nur ein wissenschaftliches Interesse. Aber stärkere galvanische Niederschläge finden neuerdings namentlich als Folie für Papier mannigfache Verwendung. Von grosser Bedeutung ist in dieser Hinsicht ein Verfahren, welches kürzlich von Carl Endruweit in Berlin zur Herstellung von Metallpapier angegeben worden ist.

Ein endloses Metallband bewegt sich über eine rotierende Polierwalze weg und geht dann über einen Behälter mit einer verdünnten Lösung von Kaliumtrisulfid, womit die polierte Fläche des Bandes mittels einer cylindrischen Bürste befeuchtet wird. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche des Bandes eine Sulfidschicht, welche, obgleich für das Auge nicht wahrnehmbar, doch genügt, um ein zu festes Anhaften des späterhin darauf niedergeschlagenen Metalls zu verhindern. Nachdem es abgewischt und gespült ist, taucht das Band zunächst in ein Bad, wo es, über der Sulfidschicht, einen feinen Nickelüberzug erhält, und dann in ein zweites Bad, in welchem dieses durch einen stärkeren Niederschlag von Kupfer verstärkt wird. Nachdem der Kupfer-Ueberzug gebürstet und gespült ist, wird darauf eine gleichmässige Leimschicht aufgebracht und über dieser von einer Rolle ein Papierstreifen. Band, Niederschlag und Papier gehen dann zusammen durch Gummipresswalzen und eine Trockenkammer. Durch diesen Prozess haftet der galvanische Niederschlag weit fester auf dem Papier als auf dem Metallbande, so dass das fertige Metallpapier leicht abgezogen und aufgewickelt werden kann, während das Metallband wieder zu der Polierrolle geführt wird, um denselben Prozess durchzumachen.

Ein poliertes Kathodenband liefert z. B. auch ein Papier mit einem glänzenden Nickelüberzug und durch Hinzufügung von Mercaptanen oder anderen Schwefelverbindungen zum Leim haftet er so fest, dass das Fabrikat vorzüglich brauchbar ist. R.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege. — Friedrich Darmstädter in Darmstadt. — D. R. P. 117 949.

Das Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma besteht darin, dass die Stromdichte in der Weise geregelt wird, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Umlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet. Dies geschieht entweder in der Weise, dass die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von oxydierter Lauge derart geregelt wird, dass sich in den Anodenräumen stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teile oxydiert ist, so dass sie verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und verhältnismässig wenig unoxydiertes Chromsalz enthält, oder in der Weise, dass man beim Passierenlassen der zu oxydierenden Lauge durch mehrere Bäder nach einander zur Erreichung des gewünschten Zweckes verschieden grosse Stromdichten — bezogen auf die Diaphragmenfläche — in den einzelnen Bädern anwendet.

Elektrolytischer Zersetzungsapparat. — The Commercial Development Corporation Limited in Liverpool. — D. R. P. 117 971.

Der elektrolytische Zersetzungsapparat mit rotierendem Innenbehälter ist dadurch gekennzeichnet, dass der in die Quecksilberkathode *k* eintauchende Innenbehälter *c* durch eine poröse Scheidewand *e* in zwei über einander liegende Räume geteilt ist. Unter der Mitte des oberen, zur Aufnahme einer auflösbaren Anode (Kupferanode *j*) dienenden Raumes ist ein hiermit in Verbindung stehendes Aufnahmegefäss *f* für die ausgeschiedenen Unreinigkeiten in dem Aussenbehälter angeordnet, an welches Gefäss die Scheidewand in geneigter Lage sich anschliesst.

(Abbildung hierzu siehe umstehend.)

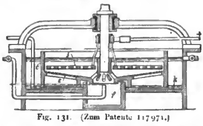


Fig. 131. (Zum Patente 117971.)

Verfahren zur Behandlung alkoholischer Getränke mit Manganaten und dem elektrischen Strom. — J. H. Lavollay und G. E. Bourgoin in Paris. — D. R. P. 118048.

Zum Zwecke der Verbesserung des Geschmacks und zur Haltbarmachung (Pasteurisierung) alkoholischer Getränke (Wein, Obstwein, Bier u. dgl.) werden diese Getränke vor oder nach dem Absiehen mit Erdalkalimanganaten oder überhaupt unlöslichen Manganaten unter gleichzeitiger Einwirkung des elektrischen Stromes behandelt.

Einrichtung zur Gewinnung von Aetzalkali durch feuerflüssige Elektrolyse. — Charles Ernest Acker in Niagara Falls, Niagara Cty., New York, V. St. A. — D. R. P. 118049. (Zusatz zum Patente 117358.)

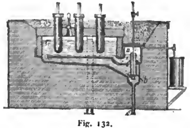


Fig. 132.

Die Einrichtung zur Durchführung des durch Patent 117358 geschützten Verfahrens zur Gewinnung von Aetzalkali aus Alkalimetalllegierungen mit Dampf ist dadurch gekennzeichnet, dass der in ein beiderseitig mit dem elektrolytischen Ofen *c* kommunizierendes Kanalsystem einzublasende, die Zirkulation herbeiführende Dampf durch ein aufrecht stehendes Rohr *b* zugeführt wird. Dieses Rohr steht mit seinem unteren Ende durch einen Kanal mit dem einen Ende des elektrolytischen Ofens *c* in Verbindung, und sein oberes Ende mündet in einen mit dem anderen Ende des elektrolytischen Ofens kommunizierenden Behälter *a*.

Eine Ausführungsform der angegebenen Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass die Mündung des aufrecht stehenden Rohres *b*, durch welches die Alkalimetalllegierung von dem in dasselbe eingeblasenen Dampf hindurchgetrieben wird, höher liegt als das Niveau der Legierung in dem elektrolytischen Ofen *c*. Durch den hierdurch bei der Hindurchführung durch das aufrecht stehende Rohr *b* erzeugten Niveauunterschied wird eine Rückführung der alkalimetallarmen Legierung in den elektrolytischen Ofen *c* bewirkt.

Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, dass der Behälter *a*, in welchen das aufrecht stehende Rohr *b* mit seinem oberen Ende mündet, unmittelbar neben dem elektrolytischen Ofen *c* angeordnet ist, so dass die leichtmetallarme Legierung mit der ihr durch den Oxydationsprozess in der aufrecht stehenden Röhre *f* erteilten gesteigerten Temperatur unmittelbar in den Ofen *c* übergeführt werden kann. Auf diese Weise wird die Verbindungswärme zur Erhaltung der Wärmeenergie des Verfahrens nutzbar gemacht.

Verfahren zum Markieren, Beschreiben, Bedrucken u. dgl. von Papier, Geweben oder ähnlichen Stoffen auf elektrolytischem Wege. — William Friese-Greene in London. — D. R. P. 118205.

Diejenigen Oxyderivate des Benzols, die als photographische Entwickler dienen, werden dem zu bedruckenden Stoff inkorporiert und der Elektrolyse ausgesetzt. Ist die Druckplatte mit dem negativen Pol verbunden, so liefern Hydrochinon, Methyl-p-amidokresol (Metol) und Diamidophenol (Amidol) braune, p-Oxyphenylglycin (Glycin) blaue Druckbilder. Die Färbung erfolgt augenblicklich.

Elektrolytischer Stromunterbrecher. — W. A. Hirschmann in Berlin. — D. R. P. 118663.

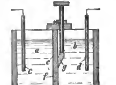


Fig. 133.

In den Abteilungen *a* und *b* eines den Elektrolyt aufnehmenden Doppelgefässes sind getrennt von einander Elektroden *c* und *d* angeordnet unter Belassung der schmalen leitenden Verbindung in der Trennungswand *e*. Hierbei wird der Stromübergang zwischen den Elektroden durch eine die trennende Zwischenwand *e* unterhalb des Flüssigkeitsspiegels durchsetzende Brücke *f* aus Metall, Kohle oder anderen festen Leitern vermittelt, zum Zweck, zwei verschiedene Flüssigkeiten in beiden Abteilungen verwenden können. Um den Widerstand des Unterbrechers und die Anzahl der Unterbrechungen ändern zu können, kann die eine Oberfläche der stromleitenden Brücke *f* durch ein verstellbares Isolierstück *g* mehr oder weniger überdeckt werden.

Elektrischer Sammler. — Victor Cheval und Josef Lindeman in Brüssel. — D. R. P. 118670.

In dem Batteriegefäss *r* steht die von den Wänden *abcd* umschlossene negative Polelektrode. Der Raum

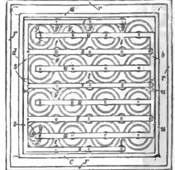


Fig. 134.

zwischen diesen Wänden und den aus nicht leitendem Stoff hergestellten Hohlcylindern *g* ist mit der wirksamen Masse der negativen Polelektrode ausgefüllt. In den Hohlcylindern *g* stehen kleinere Hohlcylinder *x*, welche ebenfalls aus nicht leitendem Stoff hergestellt sind. Die Hohlcylinder *x* umschliessen die wirksame Masse der positiven Polelektroden. Zur Stromzuleitung und Stromableitung dienen Metallstäbe *y* und *t*, welche mit den Leitungsschienen *u* und *s* verbunden sind.

Verfahren, beim Betriebe die Kapazität von elektrischen Blei-Sammelbatterien erheblich zu steigern. — C. Heim in Hannover — D. R. P. 118 666.

Die Kapazität der Blei-Sammelbatterien wird dadurch erhöht, dass die Batteriezellen durch Heizvorrichtungen beliebiger Art während der Ladung und Entladung oder während einer von beiden künstlich erwärmt werden.

ALLGEMEINES.

Das Wasserstoffgas ein Isolator. Nach der allgemein herrschenden Anschauung gilt der reine Wasserstoff als ein Leiter der Elektrizität. Im »Philosophical Magazine« entwickelt jedoch der Physiker, Trowbridge, eine Anzahl von Gründen, die ihn zu dem Schlusse führen, dass der Wasserstoff thatsächlich ein Isolator sei. Dem genannten Autor zufolge vermag eine elektrische Entladung eine Schicht von reinem Wasserstoff nicht zu passieren, und dasselbe sei auch bei jedem anderen Gase der Fall. Schumann hat ausserdem gezeigt, dass das reine Wasserstoffgas unter normalem atmosphärischen Druck die ultravioletten Strahlen ebenso leicht durchlässt, wie ein so vollkommen als möglich luftleer gemachter Raum. Nach der Theorie von Maxwell müsste also auch aus diesem Grunde der Wasserstoff als ein Isolator angesehen werden. Dewar hat übrigens ebenfalls nachgewiesen, dass der flüssig gemachte Wasserstoff ein Isolator sei. (El. Anz.)

Entdeckung eines neuen galvanotechnischen Verfahrens. Im Hörsaale des galvanotechnischen Instituts zu Wien fand eine Versammlung des Vereins österreichischer Chemiker statt, welcher als Gast auch der Sektionschef und Direktor des Technologischen Gewerbemuseums, Professor Wilhelm Exner, anwohnte. Nach der unter der Führung des Dozenten Dr. H. Paweck vorgenommenen Besichtigung der galvanotechnischen Lehranstalt des Gewerbeförderungsdienstes des Handelsministeriums erklärte Dr. Paweck, dass die Erfahrungen gelehrt hätten, die Galvanotechnik sei so, wie sie heute von den kleinen Geschäftsleuten betrieben werde, nicht mehr lebensfähig, und der Zweck der neuen galvanotechnischen Lehranstalt müsse eben der sein, die Gewerbsleute durch die Beibringung der theoretischen Kenntnisse in die Lage zu versetzen, ihre galvanischen Bäder den Errungenschaften der Elektrochemie gemäss einzurichten. Er habe ein Verfahren erfunden, bei dessen Anwendung sich die Verzinkung des Eisens um ca. 90pCt. billiger stellen würde, als dies nach den bisher üblichen Methoden der Fall gewesen sei. Vor den Augen des Auditoriums nahm nun der ebenfalls an der galvanotechnischen Lehranstalt wirkende Fachlehrer Abela die Verzinkung eines gewöhnlichen Eisenstückes nach der neuen Methode vor.

Wir hoffen, demnächst über das Verfahren eingehend berichten zu können.

Ueber die Lage der elektrotechnischen Industrie entnehmen wir einer ausführlichen Abhandlung in der »Vossischen Zeitung« folgende besonders interessante Thatsachen:

»Für die junge elektrotechnische Industrie ist das verflossene Jahr ein besonders denkwürdiges dadurch, dass ihr scheinbar unaufhaltsamer Siegeslauf zum ersten Male unterbrochen und das fast blinde Vertrauen zu der Prosperität elektrischer Unternehmungen etwas erschüttert wurde. Verfehlt wäre es jedoch, daraus pessimistische Schlüsse zu ziehen; das Krisenjahr 1901 ist nicht als das Ende eines Aufschwunges zu betrachten, dem ein lang andauernder Niedergang folgen muss. Es ist vielmehr nur ein Ruhepunkt nach einer allzu überschäumenden Entwicklung, der zu ruhigem Nachdenken über den zurückgelegten Weg anhaltet und von einer in dunklem Drange nicht immer des rechten Weges bewussten Jugendperiode zu einem kühler denkenden, aber um so kräftigeren und gesünderen Mannesalter hinüberführt.«

»Von den neuen Gebieten, welche sich die Elektrizität eroberte, schien es, als ob die Kraftübertragung, die zuletzt zur Entfaltung kam, einen vollwertigen Ersatz für das allmählich weniger ergiebige Feld des Zentralenbaues würde. Diese Hoffnung wurde auch nicht getäuscht. Die Anwendbarkeit des Elektromotors erschloss immer neue Gebiete; vom Antriebe der Arbeitsmaschinen in Fabriken ausgehend, gelangte man zur elektrischen Ausrüstung von Hebezeugen und zu der besonders aussichtsreichen Verwendung in Berg- und Hüttenwerken. Es kann nicht Aufgabe dieser Besprechung sein, die ganzen zahlreichen Einzelgebiete der Kraftübertragung aufzuzählen. Durch ihre Einführung wurden manche Industrien völlig verändert: die ungeahnten Vorteile des Elektromotors bewirkten es, dass immer neue Anfragen von allen Seiten kamen und immer neue Aufträge erteilt wurden.«

»Die Aussichten für die Zukunft sind im ganzen nicht schlecht zu nennen. Verfolgt man an der Hand der Statistik die Lage der Zentralen, so zeigt sich, dass nicht wenige bereits an die Grenze ihrer Leistungsfähigkeit gelangt sind und in nicht zu ferner Zeit Erweiterungen brauchen werden. Amerika, das Land, in dem die Anwendung der Elektrizität am allerweitesten vorwärts geschritten, kann uns mit seinen hunderttausendpferdigen Zentralen, gegen welche die unserigen klein sind, als noch lange nicht erreichtes, aber erreichbares Beispiel dienen. Hierzu kommt noch ein Faktor, der bisher kaum eine Rolle spielte: die Notwendigkeit, für ältere Maschinen Ersatz zu schaffen.«

»Dagegen kann das Kraftübertragungsgebiet, das unter der schlechten Konjunktur am meisten gelitten, bei Besserung der allgemeinen Geschäftslage einem neuen kräftigen Aufschwunge entgegensehen. Besonders die Berg- und Hüttenwerke waren im letzten Jahre mit Bestellungen recht zurückhaltend und haben oft notwendige Anlagen für bessere Zeiten zurückgestellt. Aehnliches gilt auch für die Fabriken verschiedener Gattung, die, sobald sie erst selbst zu thun haben werden, auch der Elektrotechnik wieder viel Beschäftigung geben werden. Die Industrie der Kleinmaterialien, die für alle angeführten Gebiete benötigt werden, geht damit Hand in Hand und wird auch mit diesen an dem Auf-

schwunge teilnehmen. Vielleicht wird auch der Export, der schon in der vergangenen Periode manchen Firmen lohnenden Gewinn brachte, einen wichtigeren Faktor in der weiteren Entwicklung unserer Elektrotechnik spielen. Dass hierfür eine weitblickende Zollpolitik und langfristige Handelsverträge von grundlegender Wichtigkeit sind, haben fast alle grossen Firmen in ihren letzten Geschäftsberichten zum Ausdruck gebracht.«

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Rudolphi, Dr. Max, Privatdocent an der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Einführung in das Physikalische Praktikum** mit 43 in dem Text gedruckten Figuren. Göttingen, Vandenhoek & Ruprecht 1901. Preis: geh. 3,20 M.

Das Werkchen behandelt die hauptsächlichsten Aufgaben, welche für den Studierenden nötig sind, damit derselbe ein Verständnis für die Ausführung physikalischer Arbeiten erlange. Von diesem Standpunkte aus hat der Verfasser ein Zuviel nach jeder Hinsicht vermieden, doch sind die gegebenen Beispiele so ausgewählt, dass sie zusammen ein gut abgeschlossenes Ganzes bilden, dessen Beherrschung dem Studierenden einen richtigen und genügenden Einblick in physikalische Arbeiten gewährt.

Rossing, Dr. Adalbert. Geschichte der Metalle. Vom Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses mit den ersten Tornow-Preise gekrönte Zeitschrift. Berlin, 1901. Verlag von Bernhard Simion.

Es ist ein beklagenswerter Umstand, dass sich der Techniker um die Geschichte seiner Wissenschaft im allgemeinen viel zu wenig kümmert, und dass in weiten technischen Kreisen jegliches Interesse für dieselbe mangelt. Und doch bietet gerade die Entwickelung der einzelnen Zweige der Technik soviel des Anregenden im allgemeinen, und andererseits hat gerade die Beschäftigung und das Eingehen auf alte technische Methoden oft schon so manche neue Erfindung gezeitigt, dass es stets mit Freude zu begrüssen ist, wenn sich ein Autor findet, der das verhältnismässig selten gepflegte Gebiet der Geschichte der Technik in eingehender Weise behandelt. Der Verfasser des vorliegenden Werkes hat nun mit grösstem Fleisse und unter Zugrundelegung einer ausführlichen und mit grosser Sorgfalt bearbeiteten Litteratur einen in jeder Hinsicht hochinteressanten und völlig erschöpfenden Rückblick auf die Geschichte der Metalle, ihre Bearbeitung, Verwendung u. s. w. gegeben, der sich nicht nur auf die technische Seite der Materie erstreckt, sondern der auch die kommerzielle und national-ökonomische Seite in weitestem Umfang dadurch in den Kreis seiner Betrachtungen zieht, dass überall Produktions- und Preis-Statistiken, soweit solche zu beschaffen waren, wiedergegeben sind. Es ist somit in vorliegendem Buche ein Werk geschaffen, das sicherlich in der Bibliothek keines Technikers fehlen sollte.

Neumann, Bernhard, Dr. phil., Privatdocent an der grossherzogl. Technischen Hochschule zu Darmstadt. **Gasanalyse und Gasvolumetrie**, zum Gebrauch im chemisch-technischen Praktikum und zum Selbststudium für Chemiker, Berg- und Hüttenleute, Hygieniker und Bakteriologen. Mit 116 Abbildungen. Leipzig. Verlag von S. Hirzel 1901. Preis: 4 Mark.

Der Verfasser behandelt in vorliegendem Werke das Gesamtgebiet der Gas-Analyse und zwar in knapper, aber dennoch vollständig ausreichender und sogar für technische Zwecke hinreichend erschöpfender Form. Es ist insbesondere rühmend hervorzuheben, dass eine grosse Anzahl Abbildungen fast jedem Kapitel beigegeben sind, so dass das Verständnis der zur Gasanalyse benutzten Apparate dadurch in hervorragendem Masse erleichtert wird. Bei der Auswahl der Beispiele sind Gase aller Arten, sowohl solche, die den Chemiker, sowie solche, die den Hygieniker oder den Berg- und Hütten-Mann interessieren dürften, behandelt, und es empfiehlt sich deshalb das Buch als ein klarer und verlässlicher Führer für sämtliche oben erwähnten Kategorien von Technikern.

Jacobsen, Dr. Emil. Chemisch-technisches Repetitorium. Uebersichtlicher Bericht über die neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie, mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Litteratur. 40. Jahrgang. 1901. Erstes Halbjahr, erste Hälfte. Mit in den Text gedruckten Illustrationen. Berlin, 1902. R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder, SW., Schönebergerstr. 26.

Debus, Heinrich. Erinnerungen an Robert Wilhelm Bunsen und seine wissenschaftlichen Leistungen, für Studierende der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie. Cassel 1901, Verlag von Th. G. Fischer & Co. Preis 2 Mk.

Ein auf dem Gebiete der Geschichte der Chemie bekannter Schriftsteller hat unser Zeitalter als dasjenige charakterisiert, in dem Viele Wenig leisten, und dieser Ausspruch gewinnt einigermassen Berechtigung, wenn wir unseren Blick zurückgleiten lassen in jene Zeiten, wo im Gegensatz zu heute Wenige Viel leisteten, und in denen uns wie Merksteine in der Geschichte der Chemie die Namen Berzelius, Wöhler und Bunsen entgegentreten. Jedes Werk, das uns diese Zeiten näher rückt, die wir von unserem heutigen Epigonen-Standpunkte aus betrachtet als die klassische Episode der Chemie bezeichnen können, muss uns daher ein willkommenes sein. Ein Werk, das den Lebensgang und die wissenschaftlichen Leistungen des Altmeisters Bunsen in interessanter Weise darstellt und in gerechter Weise würdigt, hat der Verfasser in seinem vorliegenden Buche geschaffen. Das mit einem Bildnis Bunsens im 32. Lebensjahre geschmückte Büchlein macht uns zunächst mit dem Lebenslaufe dieses grossen Forschers bekannt. Hieran schliesst sich ein Verzeichnis von Bunsens sämtlichen Abhandlungen in zweifacher Ausführung, sowohl chronologisch, wie nach dem Inhalt geordnet. Auch die von Bunsen so zahlreich in das chemische Laboratorium eingeführten und von ihm erfundenen Apparate haben ihre besondere Würdigung gefunden. Ein Rückblick und eine Darstellung der letzten Lebensjahre schliesst das ganze Werk ab, das wir allen unsereren Lesern aufs wärmste empfehlen möchten.

Schoop, M. U., Ingenieur für Elektrotechnik, Köln-Lindenthal. **Die industrielle Elektrolyse des Wassers und die Verwendungsgebiete von Wasserstoff und Sauerstoff.** Mit 22 Abbildungen. Stuttgart, Verlag von Ferdinand Enke. 1901. Preis 1 M. Sammlung elektrotechnischer Vorträge. 3. Band, 4. Heft.

GESCHÄFTLICHES.

Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt für elektrische Anlagen. Wir haben bereits in Heft 9 Seite 213 auf diese Anstalt hingewiesen und sind heute in der Lage, unseren Lesern über die Ziele und Organisation derselben folgende weitere Mitteilungen zu machen. In vielen Fällen sind die mangelhafte Instandhaltung und Anordnung einer elektrischen Anlage sowie das falsche Anzeigen der Zählapparate die Ursache grosser Verluste für die Besitzer. Die Brandschäden, die nicht zu selten durch Kurzschluss entstehen, sind ausnahmslos auf Fehler in der Anlage zurückzuführen. Wenn auch die elektrische Beleuchtung als die feuersicherste künstliche Beleuchtung gilt, so tragen elektrische Anlagen für Beleuchtung oder Kraftübertragung bei unsachgemässer Ausführung, mangelhaftem Betrieb oder auch durch allmähliche Abnützung immer noch so grosse Feuers- und Lebensgefahren in sich, dass eine fachmännische Abnahme und regelmässige Revision unbedingt notwendig ist. Ueberdies können Mängel der Anlagen, welche eine unmittelbare Gefahr oder eine Betriebsstörung noch nicht hervorrufen, deren Leistungsfähigkeit beeinträchtigen und damit die Kosten für die gelieferte Elektrizität erhöhen. Nicht nur der Feuersicherheit wegen, sondern auch als Gewähr für die volle Ausnutzung des zu bezahlenden Stromes wird also jeder einsichtige Besitzer einer elektrischen Licht- und Kraftanlage regelmässige Revisionen vornehmen lassen, wie sie von einigen Vereinen, z. B. dem Thüringischen Revisionsverein elektrischer Anlagen, dem Elsässischen Verein von Dampfkesselbesitzern, dem Magdeburger Verein für Dampfkesselbetrieb, dem Bayerischen Verein zur Revision elektrischer Anlagen mit Erfolg schon seit Jahren nach Art der Kesselprüfungen ausgeführt werden.

Die Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt hat den Hauptzweck, die Mitglieder durch eine regelmässige Prüfung und Ueberwachung ihrer Anlagen und durch Beratung in elektrotechnischen Fragen jeder Art zu unterstützen.

Elektrische Anlagen werden regelmässig untersucht, unter Zugrundelegung der Sicherheitsvorschriften des Verbandes deutscher Elektrotechniker, auf Feuersicherheit und ordnungsmässigen Zustand im Interesse eines dauernd guten, ungestörten Betriebes der Leitungen, Maschinen, Instrumente, Lampen, Motoren, Akkumulatoren und Isolation; vorhandene Isolationsfehler werden einzeln aufgesucht. Weiter gehende einmalige Untersuchungen werden auf besonderen Antrag ausgeführt.

Die Anstalt hat, da sie mit regelmässig wiederkehrenden Revisions-Gebühren rechnen kann, einen Tarif mit sehr niedrigen Sätzen angenommen. Sie stellt sich freiwillig unter behördliche Aufsicht, damit für neutrale und geordnete Geschäftsführung Gewähr gegeben sei.

Ihre Unparteilichkeit ist auch dadurch gesichert, dass die Uebernahme oder Lieferung von elektrischen Anlagen oder die Ausführung von Reparaturen ausgeschlossen ist.

Die Geschäftsordnung der Anstalt, die Prüfungs- und Ueberwachungs-Preistafel und alles Nähere sind erhältlich durch die Berliner Prüfungs- und Ueberwachungs-Anstalt für elektrische Anlagen. Berlin NW. 53, Calvinstr. 14.

Die Behrend-Akkumulatoren-Werke, G. m. b. H. zu Frankfurt a. M., haben ihre neue Preisliste herausgegeben, die eine reiche Auswahl von Typen stationärer, wie transportabler Akkumulatoren, sowie von Akkumulatoren für Traktionszwecke enthält. Dieselbe wird seitens der Firma Interessenten gerne zugesandt.

Die Firma **Alwin Hempel,** Elektrotechnische Fabrik, Dresden-N., macht auf ihre galvanische Verzinkung nach neuestem Verfahren aufmerksam.

Noch bis vor kurzem konnte man nicht daran denken, die so verbreitete Feuerverzinkung durch die galvanische Verzinkung zu ersetzen, so wünschenswert dies auch gewesen wäre, denn jedermann, der im Feuer verzinkt, kennt die grossen Nachteile dieser Methode sowohl in gesundheitlicher, als in pekuniärer Hinsicht. Ausserdem sind eine grosse Menge Artikel im voraus von der Feuerverzinkung ausgeschlossen, z. B. Schrauben und Muttern, deren Gewinde durch das flüssige Zink verschmiert werden, sehr kleine Teile, die aneinander kleben, und namentlich auch Blatt- und Spiralfedern, die im heissen Zinkbad ausgeglüht und ihrer Elastizität beraubt werden würden.

Da es nun aber erwünscht ist, auch die letztgenannten Gegenstände verzinken und gegen Rost schützen zu können, ist man in den letzten Jahren eifrig bemüht gewesen, das galvanische Verzinkungsverfahren zu verbessern, und dies ist in so hohem Grade gelungen, dass man jetzt guss- und schmiedeeiserne Artikel jeder Art, Grösse und Form auf nassem Wege verzinken kann. Die galvanische Verzinkung bietet dabei noch folgende Vorteile:

1. Der erhaltene Ueberzug ist viel schöner und gleichmässiger und haftet fester auf seiner Unterlage als der auf heissem Wege erhaltene; 2. die Form der Gegenstände bleibt vollkommen erhalten — Schraubengewinde z. B. sind nach dem Galvanisieren so scharf wie vorher; 3. man kann die grössten und schwersten Stücke, als auch die kleinsten und feinsten Teile verzinken, auch Federstahl und Federblech in jeder Form; 4. man hat die Stärke des Zinkniederschlages ganz in der Hand und kann ihn je nach Dauer der Verzinkung und der Stromdichte sehr dünn oder aber auch sehr stark machen. Da nun schon ein sehr dünner galvanischer Ueberzug wirksam gegen Rost schützt, hat man bei billigen Artikeln den Vorteil, sie schwach verzinken zu können. Das heisse Verfahren lässt in dieser Beziehung keinen Spielraum; 5. endlich stellt sich trotz aller dieser Vorzüge die galvanische Verzinkung in den meisten Fällen nicht teuerer, sondern bei praktischen Einrichtungen sogar billiger, als das alte Verfahren. Die Arbeiter sind dabei keinerlei Gefahren ausgesetzt.

Die neueste Badzusammensetzung der Firma liefert in sehr kurzer Zeit einen wundervollen weissen und festen Zinkniederschlag; die Firma bittet Interessenten, Muster von ihr zu verlangen oder Probestücke einzusenden, die nach dem neuen Verfahren verzinkt zurückgeschickt werden.

Für das gute Gelingen und die Dauerhaftigkeit des Niederschlages leistet die Firma Garantie, desgleichen auch für die Dynamo-, Schalt- und Messapparate.

Wenn Kostenanschläge gewünscht werden, so wird gebeten, anzugeben: Wieviel Kraft in Pferdestärken steht zum Betriebe der Dynamo zur Verfügung? Wieviel Waren sollen täglich oder wöchentlich verzinkt werden und welcher Art sind dieselben? Was für Raum ist für Dynamo und Bad vorhanden?

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 21 b. B. 29117. Sammlerelektrode, welche aus senkrechten, um oberen Ende an einem gemeinsamen Quersteg befestigten Stäben mit massivem Kern und von diesem strahlenförmig ausgehenden Längslamellen besteht. — A. Bainville, Nanterre, Frankr.

Kl. 40a. T. 7401. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. — Constantin Jean Tossizza, Paris, 8 Rue de l'Echelle.

Kl. 12g. A. 7932. Verfahren zur Herstellung poröser Kontaktmassen für katalytische Prozesse. — A.-G. für Zinkindustrie vorm. Wilh. Grillo, Oberhausen, Rhnl. u. Dr. Max Schroeder, Düsseldorf.

Kl. 40a. M. 19805. Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen u. dgl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. — Joseph Matthews, Kings Heath, Worcester u. Williams Davies, Selly Park, Worcester.

Kl. 40a. M. 19826. Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. — Joseph Matthews, 209 Grange Road, Kings Heath, Worcester u. Williams Davies, 193 Pershore Road, Selly Park, Worcester.

Kl. 21 g. M. 19044. Elektrolytischer Stromunterbrecher; Zus. z. Pat. 122295. — Frederic de Mare, Brüssel, 122 Boulevard Leopold II.

Kl. 21 i. R. 15440. Vorrichtung zum Anwärmen elektrolytischer Glühkörper. — Dr. J. Rabinowicz, Oberröslau.

Kl. 12 f. H. 23753. Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren. — Firma E. de Haën, Hannover-List.

Kl. 21 b. H. 135135. Verfahren zur Herstellung homogener Röhren aus Schwefelkupfer für thermoelektrische Elemente. — Eugenie Hermite und Charles Friend Cooper, Paris.

Kl. 21 f. M. 17974. Verfahren zur Herstellung von Magnesiaröhrchen mit einem Kohleüberzug für elektrische Glühlampen. — F. de Mare, Brüssel.

Kl. 21 b. L. 14497. Thermosäule mit Kühlrohrleitung. — L. S. Langville, New-York.

Kl. 21 f. J. 5988. Glühkörper für elektrische Glühlampen. — Dr. Alexander Jast und Robert Falk, Wien.

Kl. 48a. K. 19929. Verfahren zur Herstellung gleichmässiger galvanischer Niederschläge und Vermeidung der Knospenbildung. — Wilhelm Köke, Wien.

Kl. 21 b. M. 20150. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. — Titus von Michalowski, Krakau.

Kl. 21 f. B. 28737. Verfahren zur Herstellung von Bogenlampenelektroden; Zus. z. Pat. 118867. — Hugo Bremer, Neheim a. Ruhr.

Kl. 21 f. W. 13630. Aus Osmium bestehende Fäden für elektrische Glühlampen und Verfahren zu ihrer Herstellung. — Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 12 h. H. 25230. Zirkulationseinrichtung an elektrolytischen Apparaten mit doppelpoligen Elektroden. — Max Haas, Aue i. S. und Dr. Felix Oettel, Radebeul b. Dresden.

Kl. 21 f. W. 17468. Verfahren zur Herstellung von Heizkörpern für Nernstlampen. — Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter, Homewood Edward Bennett u. Charles Murray Beebe, Pittsburg.

Kl. 48a. W. 16432. Anodenbürste für Hand-Galvanisierung. — James Andrew Wilson, Putney, Engl.

Kl. 21 f. W. 15988. Spiral- oder wellenförmige Leuchtfäden aus Osmiumdrähten. — Dr. Carl Auer von Welsbach, Wien.

Kl. 21 g. F. 14086. Elektrolytischer Stromunterbrecher für Wechselstrom. — Fabrik elektrischer Apparate Dr. Max Levy u. Ernst Rahmer, Berlin, Chausseestrasse 2a.

Kl. 35a. E. 7404. Schaltungsweise für die Steuerung elektrischer Antriebe mit einem den Motorumschalter beherrschenden Hilfsstromkreis. — Elektrizitäts-Akt.-Ges. vorm. W. Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M.

Kl. 12 i. F. 12763. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrosulfiten. — Dr. Albert Franck, Charlottenburg, Leibnizstr. 80.

Erteilungen.

Kl. 21 b. 126422. Elektrodenmasse für Stromsammler. — R. Knöschke, Leipzig-Gohlis, Blumenstr. 128.

Kl. 21 h. 126604. Verfahren zur Herstellung negativer Polelektroden für elektrische Sammler. — W. W. Hanscom u. A. Hough, San Francisko.

Kl. 21 h. 126606. Elektrische Ofen, bei welchem die Beschickung durch in derselben erregte Induktionsströme erhitzt bezw. geschmolzen wird. — Gysinge Aktibolag, Stockholm.

Kl. 40a. 126946. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zinn aus zinnhaltigen Abfällen, Weissblech-Legierungen o. dgl. bezw. zur Reinigung des Rohzinns. — Dr. Bergsoe, Kopenhagen.

Kl. 21 b. 126800. Positive Polelektrode; Zus. z. Pat. 94167. — M. de Contades, Paris.

Kl. 40a. 126839. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von reinem Eisen aus Eisenchlorür. — Fa. E. Merck, Darmstadt.

Kl. 28a. 126999. Verfahren zur Herstellung leicht zerstörbarer Formen für galvanoplastische Arbeiten. — Gerhardi & Co., Lüdenscheid.

Kl. 21 h. 127089. Elektrodenträger mit gekühlter Kontaktfläche für elektrische Oefen. Fausto Morani, Rom.

Kl. 21 f. 127333. Mit Metall- oder Metalloidsalzen versetzte Elektroden für Bogenlampen. — Fa. Hugo Bremer, Neheim, Ruhr.

Kl. 21 g. 127302. Elektrolyt für Aluminium-Flüssigkeits-Kondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Kl. 21 g. 127525. Elektrolyt für Aluminiumkondensatoren oder Gleichrichter. — Siemens & Halske, A.-G., Berlin.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21 b. 162841. Trocken-Akkumulator mit durch Ansätze tragende Zwischenwände gebildeten Räumen für den Elektrolyt. — Friedr. W. Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 21 h. 162842. Trocken-Akkumulator mit durch zickzackförmige Zwischenwände gebildeten Räumen für den Elektrolyt. — Fr. W. Schneider, Eschersheim b. Frankfurt a. M.

Kl. 21 b. 161517. Element, bei welchem die eine der beiden Elektrode derart angeordnet ist, dass sie mit der Erregerflüssigkeit und deren Dämpfen nicht in Berührung treten kann, und die erforderliche Verbindung mit der Flüssigkeit durch einen Elektrizitätsleiter hergestellt wird. — A. Kölling, Hamburg, Mittelstr. 49a.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.

Elektrochemische Zeitschrift

Organ für das Gesamtgebiet der

Elektrochemie, Elektrometallurgie, für Batterien- u. Akkumulatorenbau, Galvanoplastik und Galvanostegie.

Herausgegeben unter Mitwirkung der hervorragendsten Vertroter der Wissenschaft und Praxis.

Redakteur: Dr. A. Neuburger.

Verlag von M. KRAYN.



Berlin W. 35. Steglitzerstrasse 86.

Jeden Monat erscheint ein Heft mit vielen Abbildungen.

VIII. Jahrgang. März 1902. Heft 12.

Bestellungen

nehmen alle Buchhandlungen, Postanstalten und die Verlagsbuchhandlung an. Preis des Jahrgangs von 12 Heften M. 16,— (pro Quartal M. 4,—); für das Ausland M. 18,40· Postzeitungs-Katalog für 1902 No. 2308.

Anzeigen

finden zum Preise von 40 Pfg. für die dreigespaltene Petitzeile Aufnahme. Bei Wiederholungen Rabatt. Für Stellungesuche und Angebote wird bei direkter Aufgabe der Preis einer Zeile auf 25 Pfg. ermässigt. Beilagen nach Vereinbarung.

stationäre und transportable

für Licht- und Kraftanlagen

für Traktionszwecke

Mit Beilagen der Firmen Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin-Charlottenburg.

Mit diesem Heft schliesst der VIII. Jahrgang. Wir bitten um baldgef. Erneuerung der Abonnements.

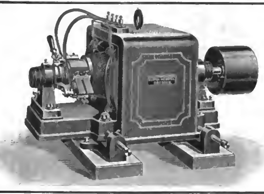
Phoebus Elektricitäts-Aktien-Gesellschaft

Telegr.-Adr. Phoebus. — Berlin SW., Tempelhoferufer 10. — Tel. Amt VI No. 2630.

Ausführung elektrischer Licht- und Kraftanlagen jeden Umfanges.

Lieferung von Dynamomaschinen, Elektromotoren, Ventilatoren.

Sämtliches Installationsmaterial.



Alwin Hempel.

Electrotechn. Fabrik Dresden-N.,

Dynamos

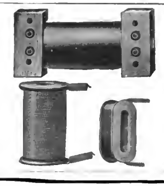
für Licht und Metallniederschläge.

Electromotoren.

Beleuchtungs-, Kraftübertragungs- und galvanische Anlagen jeder Art.

SPECIALITÄT:

Galvan. Verzinkungsanlagen.



Fertige Spulen

genau nach Angabe bewickelt mit isolirtem **Kupfer-Nickelin-Manganin-Draht etc.**

*** Spulen ***

für Mikrophone, Telephone, Klingeln. Relais, Bogenlampen etc., liefert

Actien-Ges. C. J. Vogel

Adlershof b. Berlin.



in jeder Qualität, Körnung und Mahlung

liefert

Ernst Sturm, Hamburg-Borgfelde.

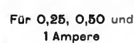
Direkter Import von

Braunstein,
Retorten-Graphit,
Retorten-Kohle,
Euböa-Magnesit,
roh und gebrannt,
Kupfervitriol,
Salmiak i. St.

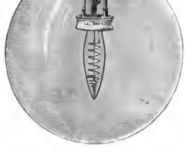
Lehmann & Voss,
Hamburg 11.

Nernst-Lampe

Modell 1902


Für 0,25, 0,50 und
1 Ampere

Mit auswechselbarem
Brenner

Für alle
gebräuchlichen
Spannungen

Preis-Liste auf Wunsch

Allgemeine Elektricitäts-Gesellschaft

BERLIN

II.48


Platin
Electroden,
Gefässe etc.
Franz Eisenach & Cie.
Platinschmelze
OFFENBACH a/M
Illustr. Preislisten z. Diensten
Umtausch gebrauchter Gefässe

Elektrochemische Zeitschrift.

Herausgegeben von **Dr. A. Neuburger.**

M. KRAYN, Verlagsbuchhandlung, Berlin W. 35.

VIII. Jahrgang. **Heft 12.** **1. März 1902.**

HERSTELLUNG VON PARABOLISCHEN REFLEKTOREN FÜR SCHEINWERFER AUF ELEKTROLYTISCHEM WEGE.

Von *C. Rost.*

Ursprünglich wandte man grosse Reflektoren in Leuchttürmen an. Dieselben bestanden aus parabolischen Metallspiegeln, welche die von der Lichtquelle ausgehenden divergierenden Lichtstrahlen parallel hinauswarfen. Diese Metallspiegel wurden aber schliesslich aufgegeben, da die Herstellung derselben ausserordentlich schwierig war und auch die Stärke des reflektierten Lichtes zu wünschen übrig liess. Fresnel war der erste, welcher wichtige Verbesserungen einführte, indem er Linsen anwandte, die aus konzentrischen Ringen bestanden und von einem System vollständig reflektierender Prismen umgeben waren.

Solche Scheinwerfer werden heutzutage in ausgedehntem Masse bei militärischen Operationen sowohl des Landheeres wie der Flotte angewendet. Jedes Kriegsschiff, vom grössten Panzer bis hinunter zum kleinen Torpedoboot, ist mit einem oder mehreren Scheinwerfern ausgerüstet, um in der Dunkelheit der Nacht entfernt liegende Punkte sichtbar zu machen. Im spanisch-amerikanischen Kriege spielten die Scheinwerfer bei der Blokade der kubanischen Küsten eine grosse Rolle.

Der wichtigste Teil eines Scheinwerfers besteht in der optischen Vorrichtung, die die von einem leuchtenden Punkt ausgehenden divergierenden Lichtstrahlen durch Reflektion oder Refraktion sammelt und als Lichtbündel mit parallelen Strahlen nach dem entfernten Punkt zu wirft.

Wenn eine Lichtquelle sich genau im Brennpunkte eines parabolischen Spiegels befindet, so werden die reflektierten Lichtstrahlen genau parallel. Bei einer Bogenlampe dagegen kommt das Licht von der positiven Kohle, die besonders bei starken Strömen eine ziemlich grosse räumliche Ausdehnung hat. Jeder Punkt des Spiegels wird daher von einem Lichtkegel getroffen. Der Winkel dieses Kegels hängt ab von der Gestalt der Kohlenspitze und der Fokaldistanz. Infolgedessen wird jedes dieser Lichtbündel unter demselben Winkel reflektiert. Die Stärke des auf diese Fläche auffallenden Lichts ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung von der Lichtquelle, aber nach Erreichung einer gewissen Grenze hört infolge der durch die Ränder der Kohle entstehenden Verdunkelung ein Zuwachs des auf den Spiegel fallenden Lichtes auf. Die Verdunkelung beginnt bei einem Winkel von etwa 65°. Die Lichtquelle des Punktes eines 1' Spiegels mit einer Brennweite von 1' wurde ebenso gut sein wie

diejenige eines 2' Spiegels mit 2' Brennweite, die beide denselben festen Lichtwinkel haben.

Bis jetzt sind zu Reflektoren für Scheinwerfer etc. ausschliesslich Glasspiegel angewandt worden. Ein Vorteil des metallenen

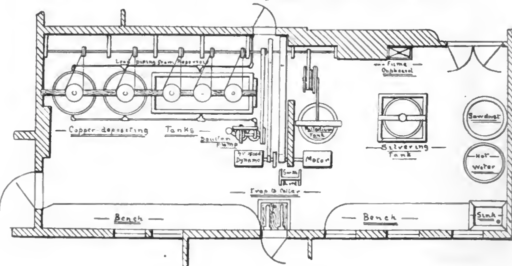


Fig. 135.

Fig. 136.

parabolischen Reflektors ist der, dass die von der Kohle ausgehenden Lichtstrahlen nur durch Reflexion parallel gemacht werden, und dass er nicht, wie die meisten Glasspiegel, katadioptrisch ist. Ein vollkommner mathematisch genau hergestellter

parabolischer Spiegel sichert Parallelisierung der Strahlen, besonders wenn die Lichtquelle sehr klein ist.

Die Herstellung guter metallener Reflektoren hat grosse Schwierigkeiten gemacht, da derselbe sich nicht sogleich beschlagen darf, wenn er der Hitze einer Bogenlampe oder den Einflüssen feuchter Luft oder des Seewassers ausgesetzt ist. Es sind neuerdings Versuche angestellt worden, Glas durch gegossenes Metall zu ersetzen, aber die grossen Kosten des Schleifens und Polierens, sowie die ungenaue Oberfläche, welche erhalten wurde, haben dazu geführt, dass diese Versuche wieder aufgegeben wurden.

Es sind eine ganze Reihe von Versuchen, matallene Reflektoren herzustellen, unternommen worden. Einer der ersten war derjenige von Tony Petitjean im Jahre 1872. Er verwendete dazu eine Form des zu erzeugenden Spiegels aus Glas, indem er dieselbe chemisch mit Silber bedeckte und dazu eine Lösung desselben Metalls anwandte, der er ein oder mehrere organische Alkali-Salze zusetzte. Nachdem er so chemisch einen Ueberzug von Silber erhalten hatte, stellte er eine Haut aus demselben oder einem schlechteren Metall auf elektrischem Wege her. Wenn der Niederschlag die gewünschte Dicke erreicht hatte, löste er denselben von der Glasform, und die Oberfläche des Metalls war ebenso glänzend wie das Glas selbst. Er schlug auch Stearin, Paraffin oder Siegelwachs zur Herstellung der Formen vor. Der nächste Versuch scheint derjenige von Dr. Alfred Riddeal i. J. 1889 zu sein. Er benutzte folgende Methode: Eine konvexe Reflektormatrize aus Eisen versah er mit einem Niederschlag von Silber, den er nachher mit Kupfer überzog. Das Kupfer wurde alsdann mit Leim oder einem andern Klebstoff bestrichen, hierauf mit Pariser Pflaster und schliesslich mit einem anderen gröberen Material bedeckt. Alsdann wurde das Ganze von der eisernen Form befreit und die silberne Oberflache poliert. Nach der Erfindung von John Jacobsen, Mass, die im Jahre 1891 bekannt wurde, erzeugte er einen Spiegel mit polierter Oberfläche auf folgende Weise: Die Oberfläche einer Glasform wurde mit Silber überzogen, dessen notwendige Stärke und Festigkeit durch Anwendung von Cement oder eines anderen passenden plastischen Materials mit oder ohne einen Kupferüberzug erreicht wurde.

Neuerdings hat Cowper-Coles einen elektrolytischen Prozess erfunden, wonach die erzeugte glänzende Oberfläche des Reflektors keine Nachpolierung erfordert. Ausserdem können von ein und derselben Form beliebig viele Reflektoren bei geringen Kosten hergestellt werden. Fig. 135 und 136 zeigen die Anordnung der zu dem Prozess erforderlichen Anlage, welche von der Firma Chance Bros. and Co., Lim., Birmingham, eingerichtet ist und welche Parabolspiegel von 30 Zoll Durchmesser aufwärts erzeugen kann, ähnlich derjenigen Reflektoren, welche vom Kriegsministerium zur Küstenverteidigung angewandt worden sind.

Auch für die Search-light Syndicate of America ist eine bedeutende Anlage eingerichtet worden.

Die Fabrikation dieser Spiegel ist folgende. Eine Glasform wird hergestellt, deren konvexe Seite genau geformt und poliert wird und eine parabolische oder andere reflektierende Fläche bildet. Da diese Glasform ein Formen und Polieren nur auf der konvexen Seite erforderlich macht, ist die Herstellung derselben verhältnismässig billig im Vergleich zu einem Glasreflektor, der auf beiden Seiten bearbeitet werden muss.

Bis jetzt hatte man es mit einer Form aus Spiegelmetall versucht; jedoch sind die Schwierigkeiten, das niedergeschlagene Metall abzutrennen, nicht überwunden worden.

Die Glasformen werden wie folgt hergestellt: Zuerst wird eine konvexe gusseiserne Form von annähernd richtiger Krümmung des Spiegels zugerichtet. Von dieser Form wird eine konkave Form des Spiegelmetalls erzeugt. Auf diese wird ein Stück Mattglas gelegt von $^{3}/_{4}$ Zoll Dicke; das Ganze wird in einen Ofen gebracht und bis zu einer Temperatur erhitzt, dass es sich an die Kurvenfläche der Form anschmiegt, ohne jedoch zu schmelzen. Diese so hergestellte rohe Glasform wird alsdann nur auf der konvexen Seite grundiert, wobei die Form langsam gedreht wird und die erste Bearbeitung durch Schmirgelräder erfolgt. Das Glas wird schliesslich mit Kissen und Polierrot poliert, welche auf der Oberfläche in verschiedenen Richtungen bewegt werden. Dieser Prozess ist sehr kostspielig und schwierig, da für die grossen Reflektoren 2 oder 3 Monate gebraucht werden.

Nachdem man so eine geeignete Glasform erhalten hat, wird dieselbe gereinigt und die konvexe Fläche mit einem Ueberzug von metallischem Silber versehen, der auf chemischem Wege auf das Glas niedergeschlagen wird. Dieser Ueberzug wird ebenfalls poliert. Die so vorbereitete Form wird in einen passenden Rahmen gebracht, der weiter unten näher beschrieben ist, und in einen Elektrolyten von Kupfersulfat

getaucht; die Form wird in horizontaler Richtung in Umdrehung versetzt, wobei die Zahl der Umdrehungen etwa 5 in der Minute beträgt. Das niedergeschlagene Kupfer haftet fest auf dem Silber, welche beiden Metalle den Reflektor bilden. Dieser wird alsdann von der Glasform getrennt, indem man dieselbe in kaltes oder lauwarmes Wasser setzt und dasselbe allmahlich bis auf 50° C erhitzt. Infolge der ungleichen Ausdehnung der beiden Körper löst sich der metallische Reflektor von dem Glase ab. Die konkave Flache des so erhaltenen Reflektors ist eine genaue Reproduktion der Fläche der Form und hat dieselbe glänzende Politur und erfordert keine weitere Bearbeitung, ausser dass er mit einem geeigneten metallischen Ueberzug versehen werden muss, um ein Blindwerden desselben zu verhindern. Das für diesen Ueberzug geeignetste Metall ist Palladium, das von silberweisser Farbe und sehr geschmeidig ist. Sein spezifisches Gewicht beträgt 11,4, also halb so viel wie dasjenige des Platins. Da dasselbe gegenwärtig allerdings wenig verwendet wird, ist auch der Preis noch verhältnismässig sehr hoch.

Versilberung der Glasform. Bei diesem Verfahren ist es vor allem wesentlich, dass die Glasform vollkommen von jedem Fettteilchen frei ist. Man fand indessen, dass das Silber, wenn die Entfettung allein durch chemische Mittel vorgenommen wurde, das Bestreben zeigte, an der Glasform zu fest zu haften, wodurch die Form selbst Gefahr lief, zu zerbrechen, wenn der Reflektor in Umdrehung versetzt wurde.

Diese Schwierigkeit wurde jedoch dadurch überwunden, dass man die Form mit einem geeigneten Pulver reinigte, z. B. Eisensuperoxyd, und das Glas in einer 50% Ammoniaklösung wusch. Notwendig ist, dass diese Reinigung vor der Erzeugung jedes Spiegels wiederholt wird. Nachdem die konvexe Seite der Form gehörig gereinigt ist, wird ein dünner Ueberzug von Silber niedergeschlagen, nach dem für die Versilberung von Reflektoren astronomischer Fernrohre gewöhnlich angewendeten Verfahren.

Man bereitet zwei Lösungen vor, von denen die erste das Silbersalz, die zweite den Traubenzucker enthält. Einer Lösung von Silbernitrat wird Ammoniak hinzugefügt, bis der entstehende Niederschlag gelöst ist. Er wird alsdann nochmals mit Aetznatron gefällt und wieder in Ammoniak gelöst, worauf eine Lösung von Traubenzucker hinzugefügt wird.

Ausgezeichnete Resultate sind mit einer Silbermischung erhalten worden, die aus gleichen Teilen von folgenden Lösungen bestand: Silbernitrat 0,55% und Aetzkali 0,25%. Der Verfasser erzielte aus einer solchen Lösung einen Silber-Ueberzug, dessen Gewicht etwa 0,000588 g per Quadratzoll und dessen Dicke 0,0000034 Zoll betrug.

Die zu versilbernde Oberfläche der Form wird in die Lösung sofort nach der Reinigung gebracht. In 4—5 Minuten bildet sich der Silberniederschlag, wobei die blassrosa Farbe der Lösung sich bis zu dunkelbraun und schwarz verändert. Die Dicke des Ueberzuges nimmt schnell zu und in 30—35 Minuten ist ein geeigneter Ueberzug niedergeschlagen. Das Silber ist klarer und dicker und gleichmässiger, wenn die Glasform, ehe sie in das Silberbad gebracht wird, in eine Lösung von Zinnchlorür getaucht und gewaschen wird. Man

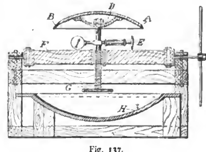


Fig. 137.

nimmt an, dass die Aktion eine katalytische ist. Der Silberüberzug wird sorgfältig gewaschen und getrocknet. Die Kosten des Silbers betragen etwa 2—4 Pence pro Zoll Durchmesser.

In Fig. 137 bezeichnet *A* die genau geformte Form auf der konvexen Seite (in wirklicher parabolischer oder anderer Kurvenform), an welcher die Ecken *B* abgeschrägt sind. *D* ist ein kreisförmiger, konkaver Sauger, der aus einer Scheibe von Gummi oder Leder besteht und mit einer metallenen Rückenplatte versehen ist. Er steht mit dem einem Ende eines Rohres einer Luftpumpe *E* und mit einem Manometer in Verbindung; das andere Ende ist an einer Schraube *G* befestigt. *F* ist ein drehbarer Holzbalken, dessen Enden mit Metalllagern versehen sind.

In der Mitte des Balkens ist eine Mutter angebracht, in welcher die Schraube sich

dreht. *H* ist das Gefäss, das die zum Waschen oder Versilbern dienende Lösung enthält. Beim Gebrauch wird der Balken *F* mittels des Handrades gedreht, bis der Sauger in die gezeichnete Stellung gelangt. Die konkave Seite der Form *A* wird alsdann auf den Sauger gelegt und die Luft aus dem zwischen Sauger und der Form mittels der Luftpumpe ausgepumpt, wodurch die Form ausreichend festliegt. In dieser Lage wird nun die Form in der vorher angedeuteten Weise gereinigt. Hierauf wird der Balken *F* gedreht, bis die Form in die im Gefass *H* enthaltene Silberlösung taucht, worauf der vorher beschriebene Versilberungsprozess vor sich geht.

Beschreibung des Gefässes für den Kupferniederschlagprozess.

Die Form wird nun von dem Sauger abgenommen und in eine solche Lage gebracht, dass die abgeschrägten Kanten genau in eine

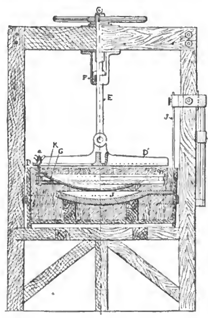


Fig. 138.

entsprechende innere Fläche des Metallringes *D* (Fig. 138 u. 139) passen, welcher dazu dient, die Form in dem Niederschlagsgefass in der richtigen Lage zu erhalten. Der Ring *D* hängt mittels Bolzen an den metallenen Querarmen *D'*. Diese Arme sind durch metallene Bolzen an einem Metallrahmen befestigt, der seinerseits wieder an der Vertikalachse *E* an einem Drehzapfen aufgehängt ist. Diese Welle durchdringt die Buchse *F* und wird an dem Hauptrahmen durch ein Kugellager getragen, wodurch die Drehbarkeit gesichert wird.

Mittels einer Riemenscheibe und Riemenantrieb kann die Welle und die Form in Umdrehung versetzt werden. An dem Ring *D* ist mittels kleiner Bolzen eine ringförmige Platte *G* und ein Ring *K* befestigt.

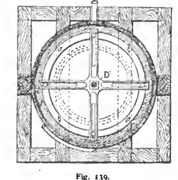


Fig. 139.

Die Entfernung der Platte *G* von dem Ringe *K* wird durch die Dicke der zwischengelegten Stücke geregelt. Die Platte *G* soll die Bildung von Knoten oder Wucherungen an der Ecke des Spiegels verhindern und der Ring *K* die genaue Gestalt des Spiegels gewährleisten. In dem Gefass befindet sich auch die Anode *I*. Das Gefass ist am Boden mit einer Einlassöffnung und oben mit einer Auslassöffnung für den Elektrolyten versehen. Der eine Pol ist mit dem Quecksilber-Gefass verbunden, das mit der Welle *E*, den Armen *D'*, den Bolzen *A* und der die Kathode bildenden Form in elektrischer Verbindung steht. Der positive Pol ist mit der Anode durch den Kupferstreifen *I* verbunden.

Es ist von grosser Wichtigkeit, dass das Silber sofort beim Eintauchen in die Kupfer-Sulfat-Lösung mit Kupfer überzogen wird. Hierbei hängt die Form einfach an dem Ring *D*, und die Ringe *K* und *G* sind nicht angebracht. Die Welle wird alsdann in Umdrehung versetzt und der Prozess des Niederschlagens des basischen Metalls mit einer Stromdichte von etwa 19 Amp. pro □' fortgesetzt, bis ein genügend starker Ueber-

zug vorhanden ist, der ein guter Leiter des elektrischen Stromes ist. Die allgemein angewandte Kupferlösung ist folgendermassen zusammengesetzt: Kupfersulfat 14%, Schwefelsäure 3%, Wasser 83%.

Hierauf wird der Ring *D* mit der Form aus dem Bade herausgezogen und die Ringe *K* und *G* angebracht, welche die Gestalt des zu bildenden Reflektors bestimmen, worauf die Form nochmals in das Bad gehängt wird

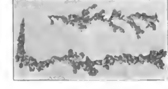


Fig. 140.

und das Niederschlagen bis zur gewünschten Dicke fortgesetzt wird. Während dieser Stufe wird das Kupfer auf der Form an der inneren Ecke des Ringes *K* niedergeschlagen, der so den Durchmesser des Reflektors bestimmt und eine saubere ebene

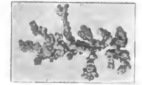


Fig. 141.

Fläche bildet, welche nicht weiter behandelt zu werden braucht.

J. W. Swan fand, dass die Regelmässigkeit und Ebenheit des Niederschlages fast gänzlich davon abhängen, dass in dem Elektrolyten keine festen Partikel vorhanden

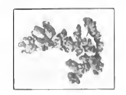


Fig. 142.

waren und dass Unebenheiten ganz vermieden werden konnten, wenn man dafür Sorge trug, dass der Elektrolyt von festen, auf der Oberfläche schwimmenden Partikeln frei war. Er beobachtete, dass an jedem Knötchen irgend eine fremde Substanz vorhanden war. Der Verfasser hat die Wirkung der verschiedenen Stromdichten, verschiedene Stärken der

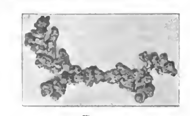


Fig. 143.

Lösung, Säuren, Temperaturen und Kathoden der verschiedensten Gestalt versucht. Die 5 Abbildungen (Fig. 140 bis 144) zeigen die Bildung von Kupferknötchen in einer neutralen Lösung und in Lösungen, welche zunehmende Prozentteile freier Säuren enthielten. Die Anfangsdichte des elektrischen

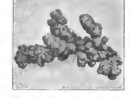


Fig. 144.

Stromes betrug in jedem Fall 50—70 Amp. pro □'. In allen Fällen befanden sich die Kathoden dicht bei den Anoden; der Zwischenraum betrug etwa 1/2 bis 2". Die Anoden bestanden aus Kupferblech. Die dazu verwandte Lösung betrug 25 oz. Kupfersulfat pro Gall. Wasser, dem man die verschiedensten Prozentsätze freier Säure hinzusetzte. Es muss bemerkt werden, dass, wenn wenig oder gar keine freie Säure vorhanden war, die Knötchen buchstäblich baumförmig mit Verzweigungen waren. Bei stark säurehaltigen Lösungen waren die Knötchen thatsächlich beulenförmig.

Fig. 145 zeigt die Rückseite eines Reflektors mit den Rotationslinien; da die Geschwindigkeit von 15 Umdrehungen pro Minute zu gross war, wurde die Richtung der Drehung alle 15 Minuten umgekehrt. Der Elektrolyt enthielt etwa 30 oz. Kupfersulfat pro Gall. Wasser und 12 oz. freier Schwefelsäure bei einer Stromdichte von

15 Amp. pro □' der Kathodenoberfläche. Fig. 146 zeigt den Rücken eines Reflektors, mit kleinen Knötchen bedeckt, die beim Niederschlagen aus einer unreinen Lösung entstanden waren.



Fig. 145. Rückseite eines Reflektors.

Nachdem eine genügend dicke Metallschicht auf der Form niedergeschlagen ist, um einen geeigneten Rücken zu bilden, wird sie aus dem Behälter genommen und der den

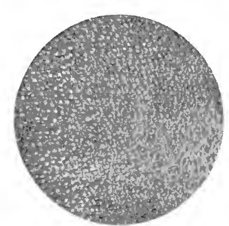


Fig. 146. Rückseite des Reflektors mit Knötchenbildung.

Reflektor bildende Ueberzug durch Erhitzen entfernt. Die konkave Seite dieses Ueberzuges wird jetzt chemisch gereinigt, vorzugsweise mit Kaliumcyanid oder Kaliumhydrat, und alsdann (s. Fig. 147 u. 148) in irdenes Gefäss gebracht, wo der reflektierende und schützende Ueberzug von Platin oder Palladium darauf niedergeschlagen wird.

Der Behälter *A* ruht auf einem hölzernen Rahmen, Vom Hauptrahmen taucht eine Anode ein, die aus Kohlenplatten besteht und in einem Halter mittels Bleistreifen festgehalten wird.

Die Kohlenplatten sind so angeordnet, dass sie eine der Form angenäherte Kurve bilden. Die Höhe der Anode kann durch eine vertikale Verschiebung der Stange *D* reguliert werden, welche an dem Halter *B* angebracht ist. Das eine Ende der Stange *C* (Fig. 147 u. 148) ist an die Stange *D* angelenkt, das andere an eine rotierende Scheibe. Die Scheibe ist mit einem radialen Schlitz ver-

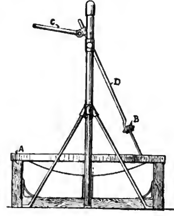


Fig. 147.

sehen, in welchem das die Stange verbindende Gelenk verstellbar ist, so dass durch Verkürzung oder Verlängerung der Entfernung zwischen Gelenk und dem Centrum der Scheibe die Länge der verbindenden Stange reguliert werden kann.

Wenn der Reflektor die Platinschicht erhalten hat, so wird der Behälter mit einer Lösung von frisch gefälltem Platin-Ammoniumchlorid gefüllt, die mit einer kochenden konzentrierten Lösung von neutralem citronensaurem Natrium versetzt ist. Besteht die reflektierende Fläche aus Palladium, so nimmt man eine Lösung von Palladium-Ammonium-Chlorid. Während dieses letzten Prozesses wird die Anode mittels einer sich drehenden Scheibe α im Elektrolyten hin-

und hergeschwungen, um über die ganze Fläche des Reflektors einen gleichmässigen Ueberzug zu erhalten, den Elektrolyten fortwährend in Bewegung zu versetzen und um zu verhindern, dass sich auf der Fläche fremde Bestandteile festsetzen. 70 bis 80 Körner Palladium genügen für einen guten Schutzüberzug. Hierauf wird die versilberte und mit Palladium überzogene Fläche mit einer heissen, schwachen Lösung von Aetz-

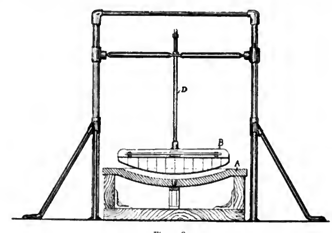


Fig. 148.

natron gewaschen. Die Rückseite des Reflektors wird gewöhnlich gefirnisst, ehe er in das Bad getaucht wird, um die lokale Wirkung zwischen Kupfer, Silber und Palladium zu verhindern. Wenn genügend Metall niedergeschlagen ist, wird der Reflektor aus dem Bade herausgenommen, in kochendes Wasser getaucht und sodann in einem passenden Ring montiert, wie Fig. 149 zeigt, der mit

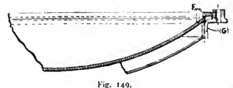


Fig. 149.

einer Schneide F versehen ist, welche den Reflektor F gegen einen Asbestring drückt.

Solche auf diese Weise hergestellte Reflektoren sind einer grossen Anzahl Versuchen unterzogen worden, welche ergaben, dass dieselben ausserordentlich grossen Hitzegraden widerstehen können, ohne dass eine Trübung der Spiegelfläche eintrat. Wenn die Spiegel sehr heiss waren, bespritzte man sie mit Salzwasser. Der Erfolg war jedoch, dass das Wasser verdampfte und das Salz als Niederschlag auf dem Spiegel zurückblieb, das leicht mit einem feuchten Tuche weggewischt werden konnte.

Mehrere derartige Spiegel von 3" Durchmesser sind zur Küstenverteidigung aufgestellt worden. Als Lichtquelle wurde eine Lampe von 175 Ampère 6 Stunden lang verwendet. Die dabei erzeugte Hitze betrug etwa 393° C. Jedoch wurde keinerlei Einfluss auf die Spiegelfläche wahrgenommen.

Menge des vom Palladium reflektierten Lichtes.

Obwohl das Palladium das Licht nicht in demselben Grade wie das Silber reflektiert, das eine reine und glänzende Oberfläche hat, so ist doch das letztere für Reflektoren ganz ungeeignet, da es, auch nur für eine ganz kurze Zeit einem Bogenlicht ausgesetzt, blind wird und die Intensität des Lichtes bedeutend reduziert. Bei einem Reflektor mit einem Palladiumüberzug bleibt die Intensität des Lichtes praktisch konstant, da nur eine geringe oder fast gar keine Trübung eintritt. Nickel eignet sich gar nicht.

Die folgende Tabelle giebt die thatsächlichen und vergleichsweisen Mengen des reflektierten Lichtes verschiedener elektrolytisch niedergeschlagener Metalle wieder:

Metalle	Entfernung von der Lichtquelle		Reflekt. Kraft.	
	Direktes Licht	Reflekt. Licht	Wirkliche	Vergleichsw.
	cm	cm		
Silber	69,5	71,5	0,97	100
Chrom	69,5	71,5	0,97	100
Platin	69,5	97,0	0,72	74
Palladium	69,5	112,0	0,72	64

Die obigen Versuche wurden an Platten ausgeführt, die auf elektrolytischem Wege hergestellt worden waren.

Die von Prof. Pother angestellten Versuche ergaben einen Verlust von 31 bis 35 % für Spiegelmetall, während Stephenson für poliertes Silber bei einem Winkel von 45° einen Verlust von 44 % fand. Platin und Palladium besitzen eine geringere reflektierende Kraft als Silber für optische Strahlen, aber eine grössere für chemische Strahlen. Einige Versuche sind zu dem Zweck angestellt worden, um zu finden, welche reflektierende Wirkung die metallische direkt unter der reflektierenden Oberfläche eines dünnen Ueberzuges von elektrolytisch-niedergeschlagenem Metalle befindliche Palladiumschicht ausübt. Eine Messingplatte wurde poliert und mit Silber platiert und vergoldet und der Betrag des reflektierten Lichtes hierauf bestimmt, worauf die Oberfläche mit einem dünnen Ueberzug von Palladium versehen und der Betrag des reflektierten Lichtes nochmals bestimmt wurde. Man erhielt folgende Resultate:

Gold-Oberfläche 0,77
Palladium-Oberfläche 0,63

An der einen Seite der Platte war der Palladium-Ueberzug so dünn, dass man durch denselben hindurch das Gold sehen konnte. Die Messung ergab etwa 0,63.

Hagen und Rubens haben eine Anzahl von Versuchen gemacht, um die Menge des reflektierten Lichtes bei verschiedenen Metallen festzustellen.

Die Metalle waren in die Form konkaver Spiegel gebracht, in deren Krümmungsmittelpunkt ein glühender Platindraht sich befand. Ein Bild sowohl des Drahtes als auch sein wirkliches Bild wurden durch einen doppelten Schlitz des Spektro-Photometers geworfen, so dass diese beiden direkt mit einander verglichen werden konnten. (Berlin, Phys. Ges. Vork. vol. XVII. (1898) pp 143—147).

Ein Metallreflektor ist leichter als ein Glasreflektor. Das Gewicht eines Spiegels von 26" Durchmesser beträgt etwa 29 Pfd. und das Gewicht des Ringes 132 Pfd., so dass also das Totalgewicht 161 Pfd. ausmacht, wogegen das Gewicht eines Glasspiegels 165 Pfd. ohne Montierung beträgt. Ein nach der Cowper-Coles-Methode hergestellter Spiegel von 30" Durchmesser, in einem Aluminiumring montiert, wiegt 35 Pfd., ein Mangan-Spiegel derselben Grösse dagegen 30 Pfd.

Die folgende Tabelle giebt die Härte des Palladiums im Vergleich mit anderen Metallen wieder:

Nickel, elektrolytisch niedergeschlagen	10,0
Sheffieldblech	10,0
Antimon, elektrolytisch niedergeschlagen	9,0
Platin, „ „ glänzend,	9,0
Palladium, „ „ „	8,0
Chrom, „ „ auf Kupfer,	7,0
Cadmium, „ „ glänzend,	4,5
Silber, „ „ poliert,	4,0
Silber, chemisch „	2,0

Die Herren Blondel und Rey haben aus theoretischen Betrachtungen geschlossen, dass die Lichtstärke von irgend einem Punkte der Spiegelfläche praktisch konstant ist, da jeder dieser Punkte als eine Lichtquelle betrachtet werden kann und seine Lichtstärke in der Richtung der optischen Achse des Spiegels gemessen wird. Dies wurde auch experimentell geprüft, und man fand, dass der Glanz konstant ist, ausser an der Spiegelkante und im centralen Teil, der durch die negative Kohle stark erhitzt wird.

Um die Glanzstärke in irgend einem Punkte der Fläche zu bestimmen, wird ein aus Eisenblech bestehender Schirm in kurzer Entfernung vor dem Reflektor gestellt, so dass alle Strahlen aufgefangen werden, mit Ausnahme von denjenigen, die sich in der Nähe des betreffenden Punktes befinden.

Die Strahlen gehen durch eine im Eisenschirm befindliche Oeffnung und erzeugen auf einem zweiten Schirm ein Bild. Die Beleuchtung im Mittelpunkte des Bildes und die Lichtstärke für den Punkt des Spiegels wurden gemessen. Wenn man so die Lichtstärke in jeder Zone des Spiegels bestimmt, kann man auch leicht die gesamte Lichtstärke des Reflektors finden.

Wenn die reflektierte Fläche des Spiegels beschädigt oder verkratzt werden sollte, so wird dieselbe nochmals poliert und mit einem neuen Palladiumüberzug versehen.

Die auf die vorbeschriebene Art hergestellten Spiegel können auch dazu benutzt werden, die Schallrichtung irgend eines

Geräusches zu bestimmen. Bekanntlich ist es sehr schwierig, bei Nacht oder bei Nebel anzugeben, aus welcher Richtung ein Ton kommt. Mit Hilfe eines beweglichen Hörrohres, das an einem kleinen Empfangsapparat befestigt ist, kann man die Richtung des Schalles bestimmen, wenn man den Reflektor in verschiedenen Richtungen herumdreht. Der Schall wird, wenn der Reflektor sich in der Schallrichtung befindet, deutlich und scharf wahrgenommen. Diese Eigenschaft ist keine überraschende Thatsache; denn auch Wärmestrahlen und Schallschwingungen werden genau so wie Lichtstrahlen reflektiert.

Diese hier erwähnten Versuche sind jüngst in St. Margaret's Bay bei Dover angestellt worden. Das Ticken einer Uhr, welche im Brennpunkt sich befand, konnte bis auf eine Entfernung von 20 Fuss gehört werden, selbst wenn ein starker Wind quer zur Schallrichtung wehte. (Nach Sherard Cowper-Coles u. a.)

ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE REDUKTION AROMATISCHER UND FETTER NITROKÖRPER.

Von *Joh. Möller.* (Fortsetzung.)

Anders als die vorstehend genannten Nitrokörper verhielten sich bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung einige Paranitro-Verbindungen, was bei denselben teilweise darauf zurückzuführen ist, dass die Parastellung zur reduzierten Amidogruppe besetzt ist und daher eine Hydroxylgruppe an dieser Stelle nicht eintreten kann, ferner die Nitroaldehyde.

So erhielten Gattermann und Koppert (Ber. d. D. Ch. Ges. 1893, 2810) aus p Nitrotoluol Nitroamidophenyltolylmethan, welches durch weitere Reduktion in Diamidophenyltolylmethan übergeht. Die Reaktion ist folgende:

Aus intermediär durch Reduktion des Nitrokörpers gebildetem p-Tolylhydroxylamin

$$\underset{\text{p-Nitrotoluol}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}} + 4H = H_2O + \underset{\text{p-Tolylhydroxylamin}}{\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}}$$

entsteht durch Umlagerung p-Amidobenzylalkohol,

$$\underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3} = \underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_2 \cdot OH}$$

p-Tolylhydroxylamin p-Amidobenzylalkohol,

welcher sich mit unverändertem p-Nitrotoluol zu Nitroamidophenyltolylmethan oder Nitroamino-o-Benzyltoluol kondensiert. Letzteres geht durch

$$\underset{\text{p-Amidobenzylalkohol}}{\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_2 \cdot OH}} + \underset{\text{p-Nitrotoluol}}{\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{CH_3}} = \underset{\text{Nitroaminophenyltolylmethan}}{C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ (4) \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} > C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3\,(4) \\ NO_2\,(1) \end{matrix}} + H_2O.$$

weitere Reduktion in Diamidotolylphenylmethan über.

$$\underset{\text{Nitroaminophenyltolylmethan}}{C_6H_4 < \begin{matrix} (4) \\ CH_2 \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} > C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3\,(4) \\ NO_2\,(1) \end{matrix}} + 4H = H_2O + \underset{\text{Diamidophenyltolylmethan}}{C_6H_4 < \begin{matrix} (4) \\ CH_2 \\ NH_2 \\ (1) \end{matrix} > C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3\,(4) \\ NH_2\,(1) \end{matrix}}.$$

Weitere Abweichungen zeigten einige Paranitrokörper der alkylierten Amine, indem dieselben durch Reduktion in schwefelsaurer Lösung in p-Amidoderivate der m-Oxyalkylamine übergingen. So wurde erhalten aus p-Nitrodiaethylanilin $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{N(C_2H_5)_2}$ das p-Amido-m-Oxydiaethylanilin

$$\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(2)}{OH} \cdot \underset{(4)}{N(C_2H_5)_2}.$$

Es trat hier also neben der Reduktion der Nitrogruppe zur Amidogruppe eine Hydroxylgruppe in die Metastellung zur alkylierten Amidogruppe. Aehnlich verhielten

sich andere p-Nitroalkylaniline und o-Toluidine oder deren Sulfosäuren (D. R. P. 81625 der Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.).

Noyes und Dorrance (Ber. d. D. Ch. Ges. 1895, 2349) haben weiteres abweichendes Verhalten von Paranitroverbindungen bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung unter anderen für das p-Nitranilin, p-Chlornitrobenzol, p-Nitrophenol und die p-Nitrobenzoësäure beobachtet. Sie erhielten aus dem p-Nitranilin $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$ das Sulfat des Paradiamidobenzols $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{NH_2}$, es wurde also die Nitrogruppe in diesem Falle direkt zur Amidogruppe reduziert, während ein Hydroxyl jedoch nicht eintrat. Das p-Nitrophenol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{OH}$ verhielt sich ebenso; es resultierte die o-Sulfonsäure des p-Amidophenols $\underset{(1)}{NH_2} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(4)}{OH} \cdot \underset{(3)}{HSO_3}$. Letztere entstand auch aus p-Chlornitrobenzol $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{Cl}$ und p-Nitrobenzoësäure $\underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(4)}{COOH}$, sodass also hier merkwürdigerweise das Chlor resp. die Carboxylgruppe durch die Hydroxylgruppe verdrängt wurden.

Bei der elektrolytischen Reduktion der Nitroaldehyde in schwefelsaurer Lösung fand Gattermann (Ber. d. D. Ch. Ges. 1896, 3034), dass Aldehydoalkylhydroxylamine resp. Kondensationsprodukte der letzteren mit unverändertem Nitroaldehyd, Nitroaldehydoalkylhydroxylamine, entstanden. So aus m- und p-Nitrobenzaldehyd wie folgt:

$$1.\ \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH} + 4H = H_2O + \underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH}$$

m-, p-Nitrobenzaldehyd — m-, p-Aldehydophenylhydroxylamin.

$$2.\ \underset{(1)}{NH(OH)} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH} + \underset{(1)}{NO_2} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3,\,4)}{COH} = H_2O + \underset{(3,\,4)}{COH} \cdot C_6H_3\underset{(1)}{N}\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{(3,\,4)}{CH} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(1)}{NO_2}$$

m-, p-Aldehydophenylhydroxylamin — m-, p-Nitrobenzaldehyd — m, p-Nitrobenzylidenaldehydophenyl-m, p-Hydroxylamin.

Das intermediäre Auftreten des Hydroxylaminderivates, welches bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper in schwefelsaurer Lösung durch Umlagerung in den Amidophenolkörper übergeht, konnte Gattermann direkt und Löb auf indirektem Wege beweisen.

Gattermann erzielte dieses, indem er dem Reduktionsgemische Benzaldehyd zusetzte und das aus dem Hydroxylaminderivat und dem Aldehyd in statu nascendi gebildete Kondensations-Produkt, eine Benzylidenhydroxylaminverbindung, isolierte und als solche indentifizierte. Er erhielt so (Ber. d. D. Ch. Ges. 1896, 3040) aus Nitrobenzol, o-, m- und p-Nitrotoluol, 2-Nitro-p-Xylol und m-Nitrobenzoësäure die betreffen den Benzylidenhydroxylaminverbindungen durch elektrolytische Reduktion in essig-schwefelsaurer Lösung unter Zusatz von Benzaldehyd, wie folgt:

Benzylidenphenylhydroxylamin $C_6H_5N\overset{O}{\diagup\diagdown}CH \cdot C_6H_5$.

Benzyliden o-, m-, p-Tolylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(2,\,3,\,4)}{CH_3}$

Benzyliden-p-Xylylhydroxylamin $C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{(2)}{N} \cdot C_6H_3 \cdot \underset{(1,\,4)}{(CH_3)_2}$

Benzyliden-m-Hydroxylaminbenzoësäure $C_6H_5 \cdot CH\overset{O}{\diagup\diagdown}\underset{(1)}{N} \cdot C_6H_4 \cdot \underset{(3)}{COOH}$

Löb (Ztschr. f. Elektroch. 1896, 46) reduzierte den Nitrokörper in alkoholisch-salzsaurer Lösung oder in rauchender Salzsäure suspendiert, ferner in Gemischen von Essig- und Salzsäure. An Stelle von Salzsäure konnte auch Bromwasserstoffsäure verwandt werden. Er erhielt auf diese Weise aus Nitrobenzol o- und p-Chlor- resp. Bromanilin, welche durch Umlagerung aus dem Reaktionsprodukt von Phenyl-β-Hydroxylamin mit der Salz- oder Bromwasserstoffsäure, dem Phenylchlor- resp. Bromamin entstanden sein mussten, nach folgender Gleichung:

$$1.\ C_6H_5\,NO_2 + 4H = H_2O + C_6H_5 \cdot NH(OH)$$

$$2.\ C_6H_5 \cdot NH(OH) + HCl = H_2O + C_6H_5 \cdot NHCl$$

Phenylchloramin

$$3.\ C_6H_5 \cdot NHCl = o\text{-},\ p\text{-}C_6H_4Cl \cdot NH_2$$

Phenylchloramin — o- und p-Chloranilin.

Eine analoge Reaktion versuchte Löb (Zeitschr. f. Elektroch. 1897, 471), in der Er-

wartung, Amidocarbonsäuren auf elektrolytischem Wege darstellen zu können, auszuführen, indem er Nitrobenzol in ameisensaurer Lösung mit Platin- resp. Bleielektroden reduzierte. So war die Bildung von Amidobenzoësäure zu erwarten,

$$1.\ C_6H_5NO_2 + 4H + H\cdot COOH = C_6H_5\cdot NH\cdot COOH + 2H_2O$$

$$2.\ C_6H_5\cdot NH\cdot COOH = \underset{\text{Amidobenzoësäure}}{C_6H_4\ COOH\cdot NH_2}$$

es resultierte jedoch hauptsächlich ameisensaures Benzidin, sodass die Reaktion also nicht in dem erwarteten Sinn verlief.

Später sind dann von Haber (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 77) die freien Hydroxylaminkörper dargestellt worden. Es gelang dieses dadurch, dass der Nitrokörper unter besonderen Vorsichtsmassregeln in verdünnter essigsaurer Lösung der elektrolytischen Reduktion unterworfen wurde. Durch die schwache Säure wurde die Umlagerungsgeschwindigkeit des Hydroxylaminkörpers in das Amidophenolderivat so verringert, dass sich grössere Mengen Hydroxylamin in dem Elektrolyten ansammeln und isoliert werden konnten. Haber erhielt auf diese Weise aus Nitrobenzol das Phenyl-β-Hydroxylamin und aus o-Nitrotoluol das o-Tolyl-β-Hydroxylamin.

Versuche, die einzelnen Reduktionsphasen bei der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper zu fixieren, stellte Löb (Zeitschr. f. Elektroch. 1898, 428) an, indem er den Nitrokörper in salzsaurer alkoholischer Lösung bei Gegenwart eines Kondensationsmittels, welches im Stande war, mit verschiedenen Zwischenstufen zu reagieren und isolierbare Produkte zu bilden, mit Bleikathoden reduzierte. Als solches verwandte er Formaldehyd und erhielt auf die Weise durch Variation der Spannung resp. der Stromdichte, wodurch es möglich war, die Reduktion bei einer bestimmten Stufe festzuhalten, Kondensationsproduke desselben mit dem Hydroxylaminkörper und dem Amin. So resultierte aus Nitrobenzol als Kondensationsprodukt von Phenyl-β-Hydroxylamin und Formaldehyd der p-Anhydrohydroxylaminbenzylalkohol $\left(C_6H_4{<}^{NH(OH)}_{CH_2(OH)} - H_2O\right)x$, ferner aus Anilin und Formaldebyd der Methylendi-p-anhydroamidobenzylalkohol $\left(CH_2{<}^{NH - C_6H_4 - CH_2}_{NH - C_6H_4 - CH_2}{>}O\right)x$, und in salzsaurer Lösung bei Verwendung einer Platinkathode der Anhydro-p-amidobenzylalkohol $\left(C_6H_4{<}^{CH_2}_{NH}\right)x$ (Ber. d. D. Ch. Ges. 1898, 2037), polymere Verbindungen, welche auf rein chemischem Wege in analoger Weise dargestellt worden sind. Paranitroverbindungen reagierten bei der Reduktion in Gegenwart von Formaldehyd, wie Löb fand, in anderer Weise, da durch die besetzte Parastellung die Einwirkung des Aldehydes an derselben unmöglich wurde. Die Paranitroverbindung wurde in diesem Falle direkt zum Amin reduziert, welches dann mit dem Aldehyd ein Kondensationsprodukt bildete. Es ergab demnach die Reduktion des p-Nitrotoluols primär p-Toluidin, welches sich mit Formaldehyd zu Dimethylenditoluidin kondensierte.

$$\underset{\text{p-Toluidin}}{\underset{(1)}{NH_2}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(4)}{CH_3}} + \underset{\text{Formaldehyd}}{2CH_2O} = 2H_2O + \underset{\text{Dimethylenditoluidin}}{\underset{(4)}{CH_3}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(1)}{N}{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}\underset{(1)}{N}\cdot C_6H_4\underset{(4)}{CH_3}}$$

Dieses wurde elektrolytisch weiterreduziert und bildete dann p-Dimethyltoluidin und p-Toluidin,

$$\underset{\text{Dimethylenditoluidin}}{\underset{(4)}{CH_3}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(1)}{N}{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}\underset{(1)}{N}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(4)}{CH_3}} + 4H = \underset{\text{p-Dimethyltoluidin}}{\underset{(1)}{(CH_3)_2N}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(4)}{CH_3}} + \underset{\text{p-Toluidin.}}{\underset{(4)}{CH_3}\cdot C_6H_4\cdot \underset{(1)}{NH_2}}$$

welches letztere wiederum mit dem Aldehyd reagierte, bis etwa gleiche Mengen beider Körper entstanden waren, also etwa ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden sich gebildet hatte.

Es gelang bislang nicht, die niedrigste Stufe der elektrolytischen Reduktion der Nitrokörper, das Nitrosoderivat, zu isolieren. Dass dasselbe jedoch bei der Reduktion als Zwischenphase auftritt, beweist die Bildung der Azoxyverbindung. Letztere entsteht nämlich nach Untersuchungen von Bamberger und von Haber (Zeitschr. f. Elektr. 1898, 510) durch Vereinigung der Hydroxylaminverbindung mit dem Nitrosokörper. So Azoxybenzol aus Phenyl-β-Hydroxylamin und Nitrosobenzol $C_6H_5\cdot NO$ nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5\cdot NH(OH) + C_6H_5\cdot NO = H_2O + C_6H_5\cdot N\overset{O}{\diagup\!\diagdown}N\cdot C_6H_5$$

Ferner lieferte Haber den Beweis durch

die elektrolytische Reduktion des Nitrobenzols bei Gegenwart von Hydroxylamin und α-Naphthylamin, wobei sich aus dem Nitrosokörper Benzolazo - α - Naphthylamin bildete, ein Farbstoff, der sich durch seine Eigenschaften identifizieren liess.

$$C_6H_5 \cdot NO + NH_2(OH) + \alpha - C_{10}H_7 \cdot NH_2 = 2H_2O + C_6H_5N = N \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$$

Benzolazo - α - Naphthylamin.

Zu erwähnen sind nun noch einige Nitrokörper, die bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung Verbindungen lieferten, welche sich von den im Vorhergehenden besprochenen Reduktionsprodukten wesentlich unterscheiden oder überhaupt nicht näher charakterisiert worden sind.

Durch elektrolytische Reduktion in konzentriert schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung stellt die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel (D. R. P. 84 607) zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Nitroleukokörpern vom Typus

$$\frac{R}{R} > C < \frac{C_6H_4NO_2\ (p)}{H}$$ Carbinole

vom Typus $\frac{R}{R} > C < \frac{C_6H_4NH_2}{OH}$ her. R bedeutet aromatische Radikale mit primären, sekundären und tertiären Amido- oder Hydroxylgruppen. Es wurde erhalten aus:

p - Nitrodiamido - o - Ditolylmethan → p - Triamido - o - Ditolylcarbinol,
p - Nitrotetraalkyldiamidotriphenylmethan → p - Triamidotetraalkyltriphenylcarbinol
p - Nittrodialkyldiamino - o - Ditolylphenylmethan
→ p - Triamidodialkyl - o - Ditolylphenylcarbinol,
p - Nitrodialkyldibenzyldiaminotriphenylmethandisulfosäure,
→ p - Triamidodialkyldibenzyltriphenylcarbinoldisulfosäure, ferner aus
p - Nitrodibenzyldiamido - o - Ditolylphenylmethandisulfosäure

ein violetter Farbstoff, und aus p - Nitrodiamidotriphenylmethan → p - Triamidotriphenylcarbinol oder p - Rosanilin.

Voigt (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, 108) erhielt durch elektrolytische Reduktion von α-Nitronaphthalin $C_{10}H_7NO_2$ Nitrosostyrol $NO = C_6H_4 \cdot CH = CH_2$ und α-Naphthylamin $C_{10}H_7 \cdot NH_2$ in geringer Menge.

(Fortsetzung folgt.)

DIE ELEKTROCHEMIE IM JAHRE 1901.

Von *Dr. M. Krüger.* (Schluss.)

Sonstige anorganische Chemie.

Die Gewinnung des Ozons auf elektrolytischem Wege resp. die Konstruktion geeigneter Apparate beschäftigt die Erfinder immer noch aufs intensivste. In erster Linie suchen dieselben das Eintreten von Funkenentladungen hintanzuhalten. Zu diesem Zweck benutzt die Naamlooze Genootschap Industrieele Maatschappy Ozon (D. R. P. 120111) grosse Entladungsflächen und einen elektrischen Energieaufwand von 7—9 Watt pro qdm Oberfläche des Dielektrikums. Die Spannung des sekundären Stromes beträgt höchstens 5000 Volt, dabei tritt eine kaum sichtbare Glimmentladung ein, die Wärmewirkung ist eine sehr geringe, und infolge dessen treten auch keine Stickstoffsauerstoffverbindungen auf. Die Elektroden, die an dem Dielektrikum, Glas, anliegen, werden durch mit zahlreichen Spitzen bedeckte Platten oder Gewebe gebildet. Spitzenelektroden verwendet auch Andreoli (Engl. Pat. 1356 v. 1900), das Dielektrikum besteht aus dünnen grossen Glasplatten. Yarnold (D. R. P. 117563) bringt zwischen die Elektroden eine grössere Anzahl von Dielektriken an, zwischen welchen Kanäle für den Durchgang der Luft vorhanden sind. Der Hauptvorzug dieser Anordnung besteht darin, dass hochgespannte Ströme verwendet werden können, ohne die Apparate zu zerstören. — In dem Apparat von Otto (D. R. P. 120688), welcher kein Dielektrikum besitzt, wird die Gefahr der Bildung von Lichtbogen dadurch ausgeschaltet, dass die in einem kastenförmigen Raum aus Metall, welches die eine Elektrode bildet, befindliche andere Elektrode besonderer Konstruktion rasch rotiet, wodurch eine starke Luftzirkulation entsteht, die eventuelle Lichtbögen rasch ausbläst. — Bei dem Ozonisator von Lamprey (U. S. A. P. 648764) ist die eine Elektrode zwischen zwei Glasplatten angeordnet, während die andere Elektrode aus Metallkugeln besteht,

welche mit grösseren Glaskugeln auf Drähte perlschnurartig aufgereiht sind. Dadurch wird genügender Raum für den Durchgang der zu ozonisierenden Gase geschaffen. — F. Krall[120]) beschreibt die Ozonapparate von Abraham und Marnier, die sehr stark gekühlt werden, um die Bildung von Stickoxyden zu vermeiden, und ihre Verwendung zur Sterilisierung von Trinkwasser in Lille. Ueber die Trinkwasserreinigung durch Ozon nach dem System Siemens & Halske macht Gg. Erlwein[121]) interessante Angaben. Eine sehr wichtige Verwendungsart des Ozons, nämlich zur Darstellung von Permanganat, ist Fr. Bayer & Cie. (D. R. P. 118232) patentiert worden. Leitet man nämlich Ozon in eine Lösung einer Manganatschmelze ein, so entsteht Permanganat, ohne dass sich Braunstein abscheidet. Das Permanganat scheidet sich allmählich aus der Lauge aus, es wird abfiltriert und die Lauge nach dem Eindampfen zum Erschmelzen neuen Braunsteins verwendet.

Eine elektrolytische Wasserzersetzungsanlage nach System Schoop ist in dieser Zeitschr. VII, 224 beschrieben. Die Elektroden dieser Apparate sind aus Blei hergestellt, dadurch zwar der Nutzeffekt etwas herabgedrückt, weil die Spannung etwas höher liegt als bei alkalischen Elektrolyten, dafür sind die Anschaffungskosten geringer, und die Apparate besitzen grössere Haltbarkeit. W. Dürer[122]) behandelt in ganz kurzen Umrissen die Gesichtspunkte, welche für die kommerzielle Elektrolyse des Wassers von Bedeutung sind, und schildert die Verwendungen des Wasserstoffs und Sauerstoffs. — Die Apparate der Elektrizitäts-Aktiengesellschaft von Schuckert & Cie. für die Elektrolyse des Wassers bestehen aus gusseisernen Wannen, in welchen eine entsprechende Anzahl von Glocken eingebaut sind, die zum Auffangen der entwickelten Gase dienen. Als Elektrolyt wird eine 15%ige Lösung von Natriumhydroxyd verwendet, die zur Zersetzung nötige Spannung ist per Zelle 2,8—3 Volt. Am besten arbeiten die Apparate bei einer Temperatur von 70°, die durch die Stromwärme aufrecht erhalten wird, wenn man die Apparate mit guten Wärmeisolatoren umgiebt. Die normalen Apparate von 660 mm Länge, 450 mm Breite und 380 mm Höhe, für eine Stromstärke von 660 Amp. berechnet, enthalten 50 l Lauge und erzeugen pro Stunde 220 l Wasserstoff und 110 l Sauerstoffgas von 15° und 760 mm Druck.

Ein Verfahren zur Aktivierung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff ist C. F. Röhringer & Söhne (D. R. P. 117129)[123]) patentiert worden. Bei demselben dienen Mangansalze als Sauerstoffüberträger. Es genügen schon ganz geringe Mengen der Mangansalze, um beispielsweise an der Anode eingeleitetes Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln etc. Auch Braunstein kann dabei dargestellt werden. Anode ist Blei. — Einen Apparat zur industriellen Fabrikation des Fluors haben zwei Schüler Moissan's: C. Poulenc und H. Meslans[124]) angegeben. Der Hauptteil des Apparates, das Gefäss, besteht aus Kupfer, es ist mit der Anode in Verbindung, so dass sich die innere Wand sofort mit einer isolierenden Schicht von Fluorkupfer bedeckt und vom Fluor nicht mehr weiter angegriffen wird. Die Details der Apparate für industrielle und Laboratoriumszwecke sind durch Zeichnungen bestens illustriert.

Ber Suler[125]) hat eine sehr verdienstvolle Arbeit über die elektrolytische Reduktion von Nitriten durchgeführt. Nach der ausführlichen Besprechung der darauf bezüglichen Litteratur und der analytischen Bestimmungsmethoden der entstehenden Produkte schildert er die elektrolytischen Versuche selbst. Als Kathode verwendet er ein Zinkblech, als Anode Platin, welches in einer Kaliumkarbonatlösung eingetaucht war. Die Versuche wurden mit dem Kaliumnitrit vorgenommen, Reduktionsprodukte sind Hydroxylamin und Ammoniak, deren Mengenverhältnisse mit der Konzentration der Lösung, Stromdichte und Temperatur variieren.

Durch Elektrolyse von Ammonsalzen bei 0° mit einer Quecksilberkathode hat A. Coehn[126]) Ammoniumamalgam erhalten, das sich als wirkliches Metallamalgam erweist dadurch, dass es, in Verbindung mit Kupfersulfatlösung gebracht, an einem Platinblech Kupfer abscheiden konnte. — A. Miolati (D. R. P. 112682) stellt Ammoniumperchlorat durch Umsetzung von elektrolytisch aus Calciumchlorid gewonnenem Calciumperchlorat mit Ammoniumchlorid her, wobei er immer wieder das zur Durchführung der Reaktion nötige Calciumchlorid erhält.

Ueber die Bildung von überchlorsauren Salzen durch Elektrolyse handelt eine Arbeit

[120]) Diese Zeitschr. VIII. 99.
[121]) Schillings Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1901, No. 30.
[122]) Diese Zeitschr. VIII. 1.
[123]) Diese Zeitschr. VIII. 189.
[124]) Diese Zeitschr. VII. 192.
[125]) Zts. f. E. VII. 831.
[126]) Zts. anorg. Ch. 25. 430.

von F. Winteler[127]), in welcher er die Bedingungen, die bei der Elektrolyse von Chloraten und Chloriden zur Gewinnung von Perchlorat innegehalten werden müssen, darlegt. — Gegenüber der elektrolytischen Gewinnung von Perchloraten aus Chloraten bietet die Darstellung der überjodsauren Alkalien Schwierigkeiten. Nimmt man die Elektrolyse ohne Diaphragma vor, so wird das vorhandene Kaliumjodat so lange reduziert, bis ein gewisses Verhältnis von KaS : $KaJO_3$ gebildet ist, dessen Elektrolyse nun nichts anderes liefert, als Oxydation von KaJ an der Anode und Reduktion von $KaJO_3$ an der Kathode. Oxydation zu überjodsaurem Alkali tritt also nicht ein. Auch ein Zusatz von Kaliumchromat, der allerdings die reduzierende Wirkung an der Kathode zum Teil unterdrückt, lieferte kein brauchbares Resultat. Als aber alkalische Lösungen und Diaphragmen angewandt wurden, trat Bildung von Perjodat ein, welche mit der Konzentration der Alkalilauge und der Stromdichte sich steigert, während bei Temperaturerhöhung eine Abnahme eintritt. Ferner wurde Perjodat erhalten durch Zusatz von Chloriden, Sulfaten und Nitraten, wobei die ersteren Zusätze unter Umständen gleichzeitig in höhere Oxydationsstufen übergingen.

Die Darstellung metallischen Chroms durch Elektrolyse wässeriger Lösungen gelang B. Neumann[128]). Als Elektrolyt dienten Lösungen von Chromchlorid, -sulfat und -acetat, welche mit Kathoden aus Kohle und Anoden aus Platin, Blei oder Kohle unter Anwendung eines Diaphragmas der Stromwirkung unterworfen wurden. Wichtig ist dabei sehr gute Bewegung des Elektrolyten, um die Verarmung an Chromionen an der Kathode zu verhindern. Die günstigste Stromdichte beträgt 13—20 Amp., dann liefert das Chlorid etwa 89,5, das Sulfat etwa 86 % Stromausbeute. Weniger günstig sind Acetatlösungen. Das Elektrolytchrom hat die Eigenschaft des Nickels, von der Kathode abzuspringen, wenn es eine bestimmte Dicke erreicht. Es ist sehr rein, zeigt wie das Goldschmidt'sche Chrom zwei verschiedene Zustände, den aktiven und passiven, dagegen treten periodische Erscheinungen beim Behandeln mit Säure nicht auf. Das Potential des Chroms bezogen auf die Normalelektrode beträgt in Sulfatlösung 0,258 V., steht also zwischen dem von Zink und Cadmium. Der Zersetzungspunkt in fünffach normaler Sulfatlösung ist 1,898 V.

[127]) Zts. f. E. VII. 635.
[128]) Zts. f. E. VII. 656.

Die durch ihre grosse Reduktionskraft ausgezeichneten Chromosalze lassen sich nach einem Patent von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim (D. R. P. 115463) nun in fester Form durch elektrolytische Reduktion darstellen. Zur Gewinnung des Chromosulfats wird eine Lösung von 500 Gewichtsteilen Chromosulfat, 500 Raumteilen Wasser und 250 Raumteilen conc. Schwefelsäure mit Blei-Kathoden bei 10—15 Amp. Stromdichte pro qdm Kathodenfläche elektrolysiert. Aehnlich kann für die Darstellung des Chromochlorürs verfahren werden.

Eine sehr merkwürdige Erscheinung bei der Elektrolyse von gesättigter Ammonnitratlösung mit Eisenkathoden, die Haber zuerst beobachtete, hat A. Kaufmann[129]) einem näheren Studium unterworfen. Wird nämlich diese Elektrolyse bei niedriger Temperatur und mit kleiner Stromdichte (0,02 Amp. pro qdm) ausgeführt, so löst sich Eisen von der Kathode zu einer goldgelben Flüssigkeit, die durch Erhitzen schwarzes, magnetisches Eisenoxyduloxyd als ein unfühlbares Pulver abscheidet. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist Fe_8O_{11}. Es wird also unter dem Einfluss von Ammonnitrat und Ammoniak Eisen aufgelöst, und dies gelang auch auf rein chemischem Wege, als eine gesättigte stark ammoniakalische Lösung von Ammonnitrat mit metallischem Eisen stehen gelassen wurde. Ammonsulfat und Ammoniumchlorid geben unter gleichen Verhältnissen nur eine ganz geringe Wirkung, doch tritt bei Steigerung der Temperatur auch eine stärkere Lösung von Eisen ein. Dabei entweicht Wasserstoff, es kann also die lösende Wirkung nicht vom Luftsauerstoff herrühren. Die Lösung, welche das Eisen enthält, ist als eine ammoniakalische Ferroammonnitratlösung aufzufassen, und zwar enthält dieselbe, wie Ueberführungsversuche zeigen, ein komplexes Eisenammoniakkathion. — Eine Experimentaluntersuchung über die Korrosion von Eisen unter verschiedenen Bedingungen veröffentlicht C. Hambuechen[130]). Die Bildung von eisensauren Salzen durch Elektrolysen von Eisenanoden in Alkalilaugen, welche schon Haber veröffentlicht hatte, ist von W. Pick[131]) einer durchgreifenden Untersuchung gewürdigt worden.

Pfanhauser[132]) hat durch Versuche dargethan, dass das zur Elektrolyse gewöhnlich verwendete Nickelammonsulfat ein kom-

[129]) Zts. f. E. VII. 733.
[130]) Elektrochem. and Metallurgist 1. 73.
[131]) Zts. f. E. VII. 714.
[132]) Zts. f. E. VII. 698.

plexes Salz vorstellt, das in konzentrierter Lösung in $2 NH_4^+$ und $Ni (SO_4)_2^{--}$ Ionen, in verdünnteren dagegen ganz oder teilweise in die Komponenten dissociiert ist. Bei der Elektrolyse wird also an der Kathode eine Zersetzung des komplexen Salzes eintreten, während es an der Anode komplex bleibt und Veranlassung zur Abscheidung von dem Doppelsalz an einer Nickelanode wird. Ferner tritt an der Anode Oxydation des Nickelsulfats in Niccolisulfat ein, wodurch eine bedeutend höhere Polarisation entsteht, als vorher. Das Niccolisulfat erfährt aber leichte Hydrolyse und geht in Nickelsesquioxydhydrat und Schwefelsäure über. Die Abscheidung des Nickels aus dem Doppelsalz ist unter gewöhnlichen Verhältnissen eine secundäre, bei grosseren Verdünnungen wird sie primär, und dann ist der entstehende Nickelniederschlag pulverig und dunkelgefärbt.

Eine elektrolytische Reinigung von Quecksilber bewerkstelligte Woolsey Mac. A. Johnson[133]) dadurch, dass er dasselbe als Anode in ein Bad von 4% Ka NO_3 und 17% Salpetersäure bringt und mit einer Kohlekathode bei 1 Volt Spannung elektrolysiert. Zur Entfernung von Silber aus dem Quecksilber setzte er noch Kaliumchlorid zu, um die Konzentration der Silberionen zu verringern. — Zur Darstellung von reinem Ceroxyd benützt J. Sterber[134]) die elektrolytische Oxydation von Ceronitrat zu Cerinitrat, wodurch sich dasselbe von den anderen Erden mit Leichtigkeit trennen lässt.

Analytische Chemie.

Die auf diesem Gebiete veröffentlichten Arbeiten sind meist unternommen worden, um bestehende elektroanalytische Methoden zu prüfen oder Angriffe auf solche zurückzuweisen. So hat E. Goeke[135]) eine grosse Anzahl der bekannten elektroanalytischen Methoden der Metallfällung auf ihre Genauigkeit geprüft und dabei allerdings Resultate erhalten, die von denen anderer Forscher ziemlich abweichen. Weiter hat er Versuche über die etwaigen Verunreinigungen der Metallniederschläge durch Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel angestellt, die aus den Zusatzen stammen können. Wichtig ist die Beobachtung, dass das Eisen, im Gegensatz zu den Angaben von Avery und Dales, aus oxalsauren Lösungen vollständig frei von Kohlenstoff sich abscheidet, wenn man nur die Spannung nicht zu boch nimmt, ebenso enthalten Kupfer, Nickel, Zink aus Ammonoxalatlösung gefällt, keinen Kohlenstoff. Aus weinsauren und citronensauren Eisenlösungen ist dagegen in Uebereinstimmung mit anderen ein kohlenstofffreier Niederschlag nicht erhalten worden. Aus Cyanidlösungen, die zur Füllung von Silber und zur Trennung dieses Metalls von Kupfer in Gebrauch stehen, scheidet sich eine kleine Quantität Kohlenstoff mit ab, die aber die Resultate nicht beeinträchtigt. Phosphorsaure Lösungen führen immer zu phosphorhaltigen Niederschlägen, weil die Phosphorsäure unter diesen Bedingungen an der Kathode immer zu Metall reduziert wird. Aus Sulfidlösungen fallt kein Schwefel an der Kathode mit aus, dagegen lässt sich aus Sulfatlösungen auch Schwefel kathodisch abscheiden. W. H. Fulweiler und E. F. Smith[136]) haben die Exaktheit der Trennung des Silbers von Kupfer, oder von Kupfer und Cadmium, von Kupfer, Cadmium und Zink, von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel aus Cyanidlösungen bei einer Spannung von 1,2—1,25 Volt durch zahlreiche Versuche dargethan. In gleicher Weise haben O. Roscoe-Spare und E. F. Smith[137]) Versuche über die elektrolytische Trennung des Quecksilbers von Kupfer veröffentlicht, welche beweisen, dass dieselbe aus cyankalischer Lösung mit 1,2—1,9 Volt Spannung gut gelingt. Die schon von Smith vor 20 Jahren beschriebene Molybdänbestimmungsmethode haben Lily G. Kollock und E. F. Smith[138]) weiter ausgebaut. Das Molybdat wird unter Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure mit 0,1 Amp. und 4 Volt bei 75° elektrolysiert, dabei scheidet sich an der Kathode ein schwarzer Niederschlag von Molybdänsesquioxydhydrat aus. Dieser Niederschlag wird in Salpetersäure aufgenommen und abgedampft, wodurch er in Molybdänsäure übergeht. Um Molybdänglanz zu analysieren, wird derselbe mit einer Mischung von Alkalikarbonat und Nitrat geschmolzen, wodurch Alkalimolybdat entsteht, welches dann der Elektrolyse unterworfen wird. Die beiden Forscher haben auch die Bestimmung des Urans durch Elektrolyse in Form des Oxyds durchgeführt[139]). Sie fanden, dass eine Trennung von Eisenoxyd nicht gelingt, und dass Chromalaun die Fällung des Ur_3O_8 vollständig verhindert. Die Fällung geschieht in der essigsauren

133) Electr. World and Engineering 37. 634.
134) Compt. rend. 133. 221.
135) Diss. Bonn 1900.
136) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 582.
137) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 579.
138) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 669.
139) Journ. of the Americ. chem. Soc. 23. 607.

oder neutralen Uranylnitrat- resp. Sulfatlösung mit einer Spannung von 2,25 Volt und 0,02— 0,04 Amp. pro qdm Kathodenfläche. Sehr gut lässt sich das Uran trennen von Calcium, Barium, Magnesium und Zink.

Die Fällung des Antimons aus seinem Sulfosalz durch Elektrolyse unter Anwendung eines Diaphragmas haben H. Ost und W. Klaproth[140]) studiert. Bei der gewöhnlichen Antimonbestimmung aus Natriumsulfidlösung kann am Schlusse der Fällung das an der Anode entstehende und zur Kathode fliessende Polysulfid wieder auflösend auf das abgeschiedene Antimon einwirken, wodurch die Resultate beeinträchtigt werden. Eine quantitative Ausscheidung lässt sich nun unter allen Umständen erzielen, wenn man ein Diaphragma anwendet und die Antimonlösung an die Kathode bringt. Dabei ist genügender Zusatz von Natriumsulfid notwendig, weil sonst das Antimon in die Anodenabteilung wandert und dort als Antimonsulfid abgeschieden wird. Das an der Anode vorhandene Natriumsulfid geht in Polysulfid über und wird zuletzt zu Thiosulfat oxydiert. A. Hollard[141]) verwendet zur Verhinderung des Wiederauflösens des Antimons durch Polysulfid eine besondere Anordnung von Anode und Kathode, die er im Bull. de la soc. chim. de Paris (3) 23. 291 beschreibt. Der Nachteil, dass sich im Natriumsulfid auch Kupfer löst und dann mit dem Antimon an der Kathode niedergeschlagen wird, lässt sich beseitigen, dass man der Schwefelnatriumlösung noch Cyankalium zusetzt, wodurch das Kupfer in die komplexe Verbindung übergeführt wird, aus der es sich bei verhältnismässig niederen Spannungen nicht abscheidet. Die Bestimmung des Antimons im Handelszinn gelingt ebenfalls in solcher cyankalischer Natriumhydrosulfidlösung.

Eine schnelle und exakte Methode zur Bestimmung von Kupfer in Kiesen hat O. N. Heidenreich[142]) angegeben. Darnach werden 2—5 g des Kieses in Königswasser gelöst, die Salpetersäure abgedampft, 5 ccm Salzsäure und 10 ccm Wasser zugesetzt und nach dem Verdünnen auf 100 ccm mit Aluminiumblech auf dem Sandbad erhitzt. Nachdem die Lösung farblos geworden ist, wird filtriert, der Rückstand von Aluminium und Kupfer ausgewaschen, hierauf in Salpetersäure gelöst und das Kupfer elektrolytisch bestimmt.

140) Zts. f. angew. Ch. 1900, 827.
141) Eclairage électr. 26. 165.
142) Zts. f. analyt. Chem. 40. 15.

Ueber die Metallanalyse durch Elektrolyse handelt ein Referat von C. Nathan[143]).

Organische Elektrochemie.

Von grösster Wichtigkeit auf diesem Gebiete sind die elektrolytischen Reduktionsprozesse, welche vielfach zu Farbstoffen oder Ausgangsmaterialien für die Gewinnung solcher führen. Umfangreiche Versuche zur elektrolytischen Benzidindarstellung hat W. Löb[144]) ausgeführt und dabei die Bedingungen festgestellt, welche bei der Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung zu Benzidin, bei der Reduktion des Azobenzols, des Nitrobenzols zu Azobenzol oder Azoxybenzol und Benzidin innegehalten werden müssen, um die grösstmöglichen Ausbeuten zu erhalten. Besonders der Einfluss des Kathodenmaterials wurde in ausführlicher Weise studiert. In einer zweiten Mitteilung[145]) behandelt er die Punkte, welche für die Reduktion des Azoxybenzols in wässerigen, salzsauren Suspensionen massgebend sind. Ein Verfahren von Löb, bei welchem die Nitrokörper in alkalischer Suspension zuerst zur Azoxystufe und dann in saurer Lösung weiter reduziert werden, wodurch das entstehende Hydrazobenzol direkt in Benzidin umgelagert wird, ist durch D. R. P. 116467[146]) geschützt. Bei dem Verfahren der chemischen Fabriken vorm. Weiler-Ter Mer in Uerdingen (D. R. P. 116871)[147]) zur elektrolytischen Darstellung von Benzidinen werden die Nitrokörper zuerst in alkalischer Lösung bis zum Azokörper reduziert und dann in stark saurer Lösung weiter in Benzidin verwandelt.

Ein von W. Löb (D. R. P. 116336)[148]) gefundenes Verfahren zur Darstellung neuer Farbstoffe auf elektrolytischem Wege besteht darin, dass man aromatische Amidokörper mit Salssäure nicht ganz absättigt, darin Nitrokörper auflöst und nun der reduzierenden Wirkung des Stromes aussetzt. Es entstehen dabei Farbstoffe, welche Aehnlichkeit mit den Indulinen und Nigrosinen besitzen. — Die Farbenfabriken vorm F. Bayer & Cie. (D. R. P. 121899) benutzen zur Herstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen die Elektrolyse von Emulsionen der Nitrokörper in alkalischen Mitteln, welche noch Metalloxyde von Zink, Blei oder Zinn gelöst enthalten. Als Kathode dient ein Blei- oder Nickelrohr, durch welches Wasser zur Kühlung

143) The Electrochemist and Metallurgist 1. 46.
144) Zts. f. E. VII. 320 u. 333.
145) Zts. f. E. VII. 597.
146) E. Z. VIII. 189.
147) E. Z. VIII. 164.
148) E. Z. VIII. 140.

fliesst. Die Kathodenlauge wird durch ein kraftiges Rührwerk in starker Bewegung gehalten.

Die direkte Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen gelingt durch ein sehr elegantes Verfahren von C. F. Boehringer & Söhne (D. R. P. 117007)[149]), durch Anwendung einer indifferenten Metallkathode und Zusatz eines Kupfer-, Eisen-, Chrom-, Blei- oder Quecksilbersalzes oder durch Anwendung der betreffenden Metalle in feinverteilter Form als Kathode. Ein anderes Verfahren der gleichen Firma zu diesem Zweck (D. R. P. 116942) benutzte eine Zinnkathode oder eine andere Elektrode und ein Zinnsalz, welches Veranlassung zur Abscheidung von Zinn giebt. Die Stromdichte, die man dabei benutzen kann, ist sehr hoch, 18 Amp. pro 9 qdm, doch muss man dann kühlen. Der Hauptwert dieser elektrolytischen Methode liegt darin, dass man eine vollkommen metallsalzfreie Lösung des salzsauren Amins erhält, die sich sehr leicht auf das freie Amin verarbeiten lässt. — Die Reduktion von Nitrokörpern zu Aminen haben auch K. Elbs und F. Silbermann[150]) durchgeführt, wobei sie Zinkkathoden oder Kupferkathoden und Zinkchlorid in der Lösung benutzten. Die Ausbeute an Anilin betrug 66—75 % der theoretischen, daneben entstanden geringe Mengen von Benzidin, p-Aminophenol und p-Chloranilin. Bei Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure wird die Menge des Amidophenols stark erhöht. Ebenso verhalten sich die Nitrotoluole, das o-Nitrotoluol liefert in salzsaurer Lösung 65—90 % an Toluidin, Spuren von o-Toluidin, Aminokresol und p-Chlor-o-Toluidin. In schwefelsaurer Lösung bildet sich viel Aminokresol. p-Nitrotoluol wird zu 60—84 % zu p-Toluidin reduziert, Nebenprodukte treten nur ganz untergeordnet auf. Auch mit einer Bleikathode lassen sich in schwefelsaurer Lösung die Amine mit sehr guter Ausbeute erhalten, Anilin zu 90 %, ebenso o-Toluidin.

A. Chilesotti[151]) hat das Verfahren von Boehringer zur Gewinnung von Aminen direkt aus Nitrokörpern, bei welchem der Kathodenflüssigkeit ein Zinn- oder Kupfersalz zugesetzt wird, einer näheren Prüfung unterzogen und dabei nicht nur die hohe Bedeutung dieser Methode bestätigen, sondern auch eine Erklärung des Reaktionsmechanismus beibringen können. Es zeigt sich nämlich, dass die Reduktion unter gleichzeitiger Mitwirkung der sich bei der Elektrolyse pulverig oder schwammig abscheidenden Metalle erfolgt, indem diese immer wieder in Lösung gehen, so lange noch Nitrokörper vorhanden sind. Erst nach vollkommener Reduktion desselben bleiben sie dauernd ausgeschieden. Dieses wieder in Lösung-Gehen des Metalles gelingt nicht ohne dass der Strom wirkt, es kann also nicht das Nitrobenzol sein, das die Lösung bedingt, sondern ein durch den Strom daraus entstehendes Zwischenprodukt. Als solches käme vornehmlich Phenylhydroxylamin in Betracht, das mit grosser Schnelligkeit Kupferschwamm zu oxydieren vermag, wobei es selbst in den Amidokörper übergeht. Doch kann auch besonders bei Anwendung von Zinnsalzen eine direkte Einwirkung des Nitrokörpers auf das Zinn erfolgen.

Durch die Elektrolyse einer schwefelsauren alkoholischen Lösung von o-Nitroanthrachinon erhielt Joh. Möller[152]) unter Anwendung einer Platinkathode und 1 Amp. Stromdichte das o-Amidoanthrachinon als roten Körper in 70 % Ausbeute. Daneben scheint noch ein farbstoffartiger Körper vielleicht ein p-Oxy-o-Amidoanthrachinon, entstanden zu sein. Möller hat die elektrolytische Reduktion des o-Nitroanthrachinons auch in alkalischer Lösung vorgenommen und dabei nur o-Amidoanthrachinon erhalten. Ferner hat er das 1,5-Dinitroanthrachinon in alkalisch schwefelsaurer Lösung mit 1,1 Amp. Stromdichte und Platinkathode reduziert und 1,5 Diamidoanthrachinon in geringer Menge, der Hauptsache nach einen in Natronlauge mit blauer Farbe löslichen Körper isoliert. Auch der sogenannte α-Dinitroanthrachinon liefert ein Diamidoanthrachinon und einen blauen Körper.

Die elektrochemische Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-Toluidins lieferte J. Pinnor[153]) in geringer Ausbeute Dimethyltoluylendiamin, daneben Dimethylbenzinidazol.

Das bei der rein chemischen Reduktion von Azokörpern zu Aminen benötigte Zinn wollen C. F. Böhringer u. Söhne (Engl. Pat. 19879 v. 1901) dadurch wieder gewinnen, dass sie beispielsweise bei der Reduktion von p-Amidoazobenzol die durch Reduktion mit Zinnschwamm und Salzsäure erhaltene Lösung als Kathodenflüssigkeit unter Anwendung einer geeigneten Kathode mit 18 Amp. pro qdm behandeln, wodurch Zinnschwamm entsteht, der von der reduzierten Flüssigkeit abfiltriert und zu neuer Reduktion verwendet wird.

[149]) E. Z. VIII. 189.
[150]) Zts. f. E. VII. 589.
[151]) Zts. f. E. VII. 768.
[152]) Zts. f. E. VII. 741.
[153]) Journ. f. prakt. Chem. 63, 352.

E. Merck hat sich die Darstellung von Isopropylalkohol und Pinakon durch elektrolytische Reduktion des Acetons patentieren lassen (D. R. P. 113719). Diese Reduktion gelingt in saurer und alkalischer Lösung unter Verwendung einer Bleikathode; aus 100 Teilen Aceton lassen sich so 40 Teile Isopropylalkohol und 20 Teile Pinakon erhalten.

Ueber die elektrochemische Reduktion von Ketonen handelt noch eine kurze Mitteilung von K. Elbs[154]), in welcher er die stark reduzierende Wirkung des elektrolytischen Wasserstoffs gegenuber der Wirkung von Zinkstaub und Eisessig betont. Für die Darstellung rein aromatischer Alkohole aus Ketonen (z. B. des Benzhydrols) bietet die Elektrolyse in schwach alkalischer Lösung ganz besondere Vorteile, weil dabei fast theoretische Ausbeuten erhalten werden.

Durch Reduktion von Tropinen in schwach saurer Lösung entsteht nach dem D. R. P. 115517 von E. Merck neben Tropin noch ψ-Tropin in 50% Ausbeute.

Die elektrolytischen Reduktionsversuche an Carbonylverbindungen haben Julius Tafel und seine Schüler an vielen Beispielen weitergeführt. So haben Tafel und A. Weinschenk[155]) das 3-Methylxanthin zu 3-Methyldesoxyxanthin und das Heteroxanthin zu Desoxyheteroxanthin reduziert. Methyluracil[156]) konnten sie in Methyltrimethylenharnstoff und 1,3-Diaminobutan überführen, Barbitursäure[157]) lieferte Hydrouracil und Trimethylenharnstoff. Gemeinsam mit B. Ach[158]) gelang Tafel die Reduktion des Xanthins und des Guanins. Auch Harnsäure liess sich elektrolytisch reduzieren[159]), wobei Puron als Hauptprodukt und Tetrahydroharnsäure entstanden, letztere durch eine gemässigte Reduktion[160]). Ebenso sind methylierte Harnsäuren der elektrolytischen Reduktion zugänglich[161]).

Zur Darstellung von Chinon und Hydrochinon aus Benzol benutzt Kempf (D. R. P. 117251) die Elektrolyse. Soll Chinon dargestellt werden, so bringt man eine Suspension von 10%iger Schwefelsäure mit Benzol in den Anodenraum und benutzt als Anode ein Bleiblech. Wird das so gebildete Chinon hierauf in den Kathodenraum gebracht, so entsteht durch Reduktion Hydrochinon. Bei der elektrolytischen Oxydation von Toluol in alkoholisch schwefelsaurer Lösung hat K. Puls[162]) Benzaldalyd, Benzoësäure und ihren Aethylester, sowie p-Sulfobenzoesäure erhalten. — Die elektrochemische Oxydation des Tropins und Pseudotropins zu Tropinon gelingt nach dem D. R. P. 118607 von E. Merck mit Bleianoden und unter Anwendung eines Diaphragmas in alkalischer wie in saurer Lösung bei niedriger Temperatur. Die Verwendung von Mangansalzen als Sauerstoffüberträger bei elektrolytischen Oxydationen, welche C. F. Böhringer und Söhne patentiert wurde (D. R. P. 117129), gestattet die Oxydation des Anilins zu Chinon, von p-Nitrotoluol zu p-Nitrobenzoesäure, von Hydrochinon zu Chinon.

H. Zehrlant[163]) beabsichtigte nach der Methode der Messung der Zersetzungsspannung die Einwirkung elektrolytisch an der Anode abgeschiedener Halogene auf Phenol zu studieren. Es zeigte sich bei einer salzsauren Lösung, dass bei 0,862 Volt anodischen Potentials gegenüber einer Wasserstoffelektrode ein Knick in der Stromkurve auftrat, der aber nicht einer Chlordepolarisation, sondern einer Sauerstoffpolarisation zukommt. Das Produkt war ein brauner amorpher Körper, der kein Chlor enthielt. Ebenso wurde bei Benutzung einer jodwasserstoffsauren Phenollösung eine Jodierung des Phenols nicht erreicht. Dagegen lieferte die Untersuchung einer Lösung von Phenol in Bromwasserstoffsäure das gewünschte Resultat, es entstanden aber nur so geringe Mengen des Bromproduktes, dass dasselbe nicht genau untersucht werden konnte.

Nach dem Patent (D. R. P. 116881) des Pharmazeutischen Instituts L. W. Gans in Frankfurt a. M. werden fluorsubstituierte Eiweisskorper dadurch erhalten, dass man in einer wässerigen Lösung von Fluorwasserstoffen oder fluorwasserstoffsauren Salzen die Eiweisskörper aufschlämmt oder löst und mittels einer Platinanode der Stromwirkung unterwirft. — Zum Bedrucken und Beschreiben von Papier und Geweben auf elektrolytischem Wege verwenden W. Friese-Greene (D. R. P. 118205) organische Substanzen, die ausserordentlich leicht oxydiert werden, z. B. photographische Entwickler wie Hydrochinon, Metol, ($C_6H_3 \cdot OH \cdot CH_3 \cdot NHCH_3$ 1,2,4) Amidol ($C_6H_3 \cdot OH \cdot [NH_2]_2$ 1,2,4), welche braun färben und Glycin ($C_6H_4[CH_2COOH] — OH$ 1, 4), welches blau färbt.

154) Zts. f. E. VII. 644.
155) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3369.
156) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3378.
157) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3383.
158) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1165.
159) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 258
160) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1181.
161) Ber. d. d. chem. Ges. 34, 279.

162) Chem. Ztg. 25, 203.
163) Zts. f. E. VII. 501.

Eine elektrolytische Modifikation der Sandmeyer-Gattermann'schen Methode hat schon früher E. Votoček angegeben. In Gemeinschaft mit J. Sebor[164]) hat er dieselbe auf Nitramine angewendet, um die Amidogruppe durch Chlor oder Brom zu ersetzen. Fluor anstelle der Amidogruppe einzuführen, gelangt nicht. Bei einigen Aminen, wie α-Naphthylamie, p-Aminophenol und Phenylendiamin machte der Ersatz der Amidogruppe durch Chlor und Brom Schwierigkeiten.

Sehr merkwürdige Resultate hat Crotognio[165]) bei der Elektrolyse von Aminen mit Quecksilberkathoden erhalten. Es zeigte sich dabei, dass nur einfache Amine, wie Mono- und Dimethylamin, Aethylamin, Hydrazin vom Quecksilber in Form ihrer Ammoniumamalgame aufgenommen wurden, während die höheren Trimethylamin, Tetramethylamoniumhydroxyd keine Amalgame liefern. Während nun aber das Monomethylammoniumamalgam sich wieder in Wasserstoff und Monomethylamin zersetzt, wird bei der Zersetzung des Dimethylamins nur Monomethylamin erhalten, indem aus dem Komplex sich CH_2, vielleicht in Form von Aether abspaltet. Aethylendiamin liefert auch ein normal sich zersetzendes Amalgam, Hydroxylamin dagegen wird kathodisch reduziert.

Die Elektrolyse der Alkalisalze fetter Oxydsäuren hat J. Hamonet[166]) studiert und dabei bestätigen können, dass für gewöhnlich keine synthetischen Produkte aus denselben entstehen. Nur die β-Oxysauren bezw. deren Aether liefern solche in bescheidenem Grade. So ergab die Elektrolyse des Amyläther-β-Oxypropion-sauren Kaliums den 1,4 Butandioldiamyläther. Die Elektrosynthese der Dekamethylendicarbonsäure hat G. Komppa[167]) aus dem pimelinsauren Esterkaliumsalz erreicht.

Pyrogenetische Zersetzungen organischer Körper durch den elektrischen Strom hat W. Löb[168]) unter Verwendung des Lichtbogens oder stark erhitzter Drähte ausgeführt. Beim Methylalkohol erhielt er Ameisensäure, Methan, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetylen; Eisessig lieferte Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure und gesättigte, sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe; Benzol ergab unter starker Verkohlung fast nur Wasserstoff. Bei Benutzung eines rotglühenden Drahtes bildete sich bei Methylalkohol noch Trioxymethylen, Benzol lieferte Diphenyl-Ammoniak, Diphenylamin und Carbazol, Nitrobenzol Stickoxyd. In einer zweiten Mitteilung[169]) bespricht er die Resultate am Chloroform und Tetrachlorkohlenstoffe, ersteres ergiebt grosse Mengen Salzsäuregas, Perchloräthylen, Perchloräthan, Perchlorbenzol neben schwacher Verkohlung, und Bildung kleiner Mengen von Kohlenoxyd. Tetrachlorkohlenstoff spaltet viel Chlor ab und bildet Perchloräthylen, sowie Perchlorbenzol neben geringen Mengen von Perchloräthan.

Auf dem Gebiete der Zuckerindustrie ist das Verfahren von H. Palm (D. R. P. 115 630) zur Reinigung von Zuckersaften zu erwähnen. Dasselbe benutzt als Kathoden Quecksilber oder leicht schmelzbare Legierungen, durch welche Alkalimetalle aufgenommen werden sollen. Dadurch werden verunreinigende Stoffe ausgeschieden, die sonst in Alkali gelöst blieben. Als Anoden dienen eiserne Stäbe oder Blechstreifen. Ueber die Anwendung der Elektrolyse in der Zuckerindustrie fällt S. Duffner[170]) ein sehr absprechendes Urteil.

Litteratur.

Von im Jahre 1901 erschienenen Werken sind zu erwähnen: Handbuch der Elektrizität. Dr. C. Heinke. — Elektrische Bleicherei. Dr. P. Schoop. — Die Akkumulatoren. 3. Aufl. Dr. K. Elbs. — Die Akkumulatoren zur Aufspeicherung des elektrischen Stromes, deren Anfertigung, Verwendung und Betrieb. Joh. Zacharias. — Die Theorie des Bleiakkumulators. Dr. F. Dolezalek. — Handbuch der Galvanoplastik. Konr. Taucher. — La Théorie des ions et l'électrolyse. A. Hollard. — Jahrbuch der Elektrochemie. Dr. W. Nernst und Dr. W. Borchers. — Ueber die Ausbildung des Elektrochemikers. Dr. R. Lorenz. — Elektrochemisches Praktikum. Dr. R. Lorenz. — Versuche über eine elektrochemische Mikroskopie und ihre Anwendung auf Pflanzenphysiologie. R. Kohn. — Die Metallfärbung und deren Ausführung, mit besonderer Berücksichtigung der chemischen Metallfärbung. 2. Aufl. Georg Buchner. — Kalender für Elektrochemiker, sowie technische Chemiker und Physiker. Dr. A. Neuburger. — Taschenbuch für den Acetylentechniker. Dr. A. Ludwig. — Der elektrische Ofen, Nachträge. H. Moissan, deutsch v. Dr. Th. Zettel. — Die Ent-

164) Chem. Ztg. Repert. 25. 190.
165) Zts. f. E. VII. 648.
166) Compt. rend. 132. 259.
167) Ber. d. d. chem. Ges. 34 900.
168) Ber. d. d. chem. Ges. 24. 915.
169) Zts. f. E. VII. 903.
170) Centr.-Bl. f. d. Zuckerindustrie 9,947.

ladung der Elektrizität durch Gase. J. F. Thomson. — Theoretische Chemie. 3. Aufl. Dr. W. Nernst. — Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. Dr. A. Classen. — Ueber die Chemie der extremen Temperaturen. Dr. G. Bredig. — Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl. Dr. W. Ostwald.

REFERATE.

Elektrischer Strassenbahnbetrieb und Elektrolyse. (Electr. Review No. 1232 S. 2.)

Es ist gewiss noch in lebhafter Erinnerung der Fachgenossen, wie gegen die Mitte der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts, als man in Deutschland anfing, den elektrischen Betrieb bei Strassenbahnen allgemeiner einzuführen, die mannigfachsten Schilderungen über angebliche Zerstörungen, welche der elektrische Strom in amerikanischen Städten an Gas- und Wasserrohren bewirkt haben sollte, verbreitet wurden.

Gegenwärtig spielt sich der gleiche Kampf in England ab, wo man endlich dazu übergeht, die Strassenbahnen elektrisch zu betreiben. Die englische Fachzeitschrift »The Electrical Review« weist darauf hin, dass die Streitfrage durch die im letzten Jahrzehnt mit dem elektrischen Betriebe gemachten günstigen Erfahrungen eigentlich längst erledigt und es daher nicht mehr angängig ist, wie es wiederum geschieht, den Theoretiker gegen den Praktiker auszuspielen.

Die Annahme, die Erde verhalte sich wie ein Elektrolyt, und, wenn eine gewisse Strommenge durch sie von der Schiene zu einem Rohr übergehen, werde davon eine ganz bestimmte Metallmenge zerfressen, ist auch bereits längst als unrichtig nachgewiesen. Thatsächlich ist die Erde nicht ein Elektrolyt im gewöhnlichen Sinne, sondern sie wirkt wie ein guter Leiter und leitet ohne irgendwie in Betracht kommende Elektrolyse. Ebenso steht es mit der Behauptung, dass die Rückleitung des Stromes hauptsächlich durch die Gas- und Wasserrohre erfolge; dies ist weder vom wissenschaftlichen Standpunkte noch aus der praktischen Erfahrung begründet.

Weiter wurde in England angegeben, dass der durchschnittliche Stromverbrauch eines elektrischen Wagens 40 Ampère betrage, also drei- bis viermal so hoch sei, als er thatsächlich ist, und die Berechnungen der angeblichen Rohrzerstörung wurden kühn auf diesen Durchschnittsbetrag basiert, obgleich bei einer Verhandlung vor der Behörde der von den englischen Gasgesellschaften vorgeschlagene wissenschaftliche Sachverständige zugeben musste, dass dieser Wert aufs Geratewohl angenommen sei und dass er den wirklichen Wert gar nicht kenne!

Unter diesen Umständen haben natürlich die Strassenbahngesellschaften auch in England leichtes Spiel mit ihren Gegnern. Die Behörden haben bereits wiederholt entschieden, dass, wenn die bestehenden Vorschriften des Board of Trade bei der Einrichtung der elektrischen Anlagen eingehalten werden, keine Befürchtung für eine Beschädigung der Rohre durch Elektrolyse bestehen kann, und haben die Einwendungen und Ansprüche der Gas- und Wassergesellschaften glatt abgewiesen. R.

Quecksilber-Dampflampe von Hewitt. (Electrical Review No. 1226, S. 906.)

Auf der diesjährigen Zusammenkunft des »American Institute of Electrical Engineers« wurde von P. C. Hewitt eine neue elektrische Quecksilberdampflampe vorgeführt. Sie besteht in ihrer einfachsten Form aus einem geraden Zylinder mit einer birnenförmigen Erweiterung am unteren Ende, die mit Quecksilber gefüllt ist, und einer eisernen Anode am anderen Ende. Vor dem Zuschmelzen wird die Röhre evakuiert. Eine 1,38 m lange Röhre mit einem inneren Durchmesser von 25 mm gab bei 74 Volt und 3 Ampère ein Licht von 700 Kerzen, verbraucht also 0,32 Watt pro Kerze.

Das Ziel, welches Hewitt erreichen will, ist die Herstellung von Licht durch die Umwandlung elektrischer Energie mit möglichst geringem Verbrauch von Energie für die gleichzeitig entstehende Wärme.

Hewitt hat festgestellt, dass es für jeden Dampf bezw. Gas eine bestimmte Dichtigkeit giebt, bei welcher sein elektrischer Widerstand ein Minimum, also seine Leistungsfähigkeit ein Maximum ist. Das Verhalten des Quecksilberdampfes ist ausserordentlich ähnlich dem eines gewöhnlichen metallischen Leiters. Hewitt hat für seine Konstruktion in England im Jahre 1900 ein Patent unter No. 11562 erhalten.

Allerdings wird die Hewittsche Lampe in der gegenwärtigen Einrichtung schwerlich kommerzielle Bedeutung gewinnen können, weil die Farbe ihres Quecksilberlichts, in dem bekanntlich die roten Spektrallinien fehlen, sich vorläufig für praktische Zwecke unbrauchbar macht. Man wird also entweder einen anderen brauchbaren Dampf ausfindig machen oder versuchen müssen, dem Quecksilber einen Zusatz zu geben, der die roten Strahlen liefert, ohne eine schädliche Einwirkung auf die Röhre oder eine chemische Einwirkung auf den Quecksilberdampf zu haben.

In diesem Zusammenhange wird auf das englische Patent No. 14121 vom Jahre 1900 hingewiesen, welches Glühlampen betrifft, in denen das Licht mit Hülfe eines Quecksilber-

bogens erzeugt wird, wobei verschiedene Substanzen dem Quecksilberdampf beigemischt sind, um dem Licht die gewünschten Farben zu geben. Eine Methode soll darin bestehen, die modifizierenden Dämpfe in einem chemisch unwirksamen, am besten im Ionenzustande hinzuzufügen. Hierzu soll sich Jod und seine Verbindungen gut eignen. —Z.

PATENTBESPRECHUNGEN.

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenplatten für elektrische Sammler. Robert Ritter von Berks in Wien und Julius Renger in Bélabánya, Ungarn. — D. R. P. 118996.

Die Bleiplatten werden wiederholt unter jedesmaliger Aenderung ihrer Lage zwischen Walzen hindurchgeführt, die mit messerartig wirkenden Schraubenwinden versehen sind, und dadurch mit einer grossen Anzahl feiner, dicht an einander gereihter und gleichmässig verteilter Spitzen und mit einem diese letzteren in Gruppen scheidenden Netz von tieferen Einschnitten versehen.

Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119464.

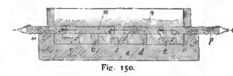


Fig. 150.

Zwischen die den elektrischen Strom zu- und abführenden Endelektroden *m* und *p* sind in Richtung der Stromlinien Kohlenstücke *o*, *n* eingeschaltet. Ferner können zwei über einander liegende Reihen solcher Kohlenstücke in dem Ofenraum vorgesehen werden, von denen die Kohlenstücke *r*, *s*, *t* der unteren Reihe unterhalb der Zwischenräume der Kohlenstücke der oberen Reihe liegen. Die Kohlenstücke der oberen Reihe ruhen auf Isolierstücken *c*, *d*. Die Beschickung füllt den Zwischenraum zwischen den Elektroden und bedeckt gleichzeitig diese.

Elektrischer Schmelzofen mit mehreren von einander getrennten Reaktionsherden. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119465. (Zusatz zum Patente 119464.)

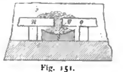


Fig. 151.

Zwischen die Endelektroden sind wie bei dem Ofen des Hauptpatents in Richtung der Stromlinien Kohlenstücke *n*, *o* eingeschaltet, und unterhalb dieser befinden sich weitere Kohlenstücke *s*, die zum Unterschied von denen des Hauptpatents ausgehöhlt sind, so dass Wannen entstehen, in die das schmelzende Gut gelangt. Die Form der Wannen wird so gewählt, dass das geschmolzene Gut nicht über deren Rand fliessen kann. Bei dieser Anordnung kommt das feuerflüssige Schmelzgut nicht mit den Ofenwandungen in Berührung.

Elektrischer Schmelzofen mit Widerstandserhitzung. — Firma Gustav Brandt in Leipzig. — D. R. P. 119487.

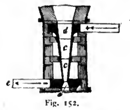


Fig. 152.

Die aus Kohle bestehende Wandung des trichterförmigen Schmelzherdes *c* bildet den Heizwiderstand. Um die Erhitzung nach unten zu steigern, ist die Wandung des Herdes unten so dick wie oben gemacht. Nur da, wo die Teilstücke des Herdes *c* zusammenstossen, sind der Haltbarkeit wegen dickere Flantsche angebracht. Der elektrische Strom tritt durch den Polring *d* in die Wandung des Herdes ein und verlässt sie durch den Polring *e*. Letzterer weist, um den Abfluss des Schmelzgutes zu erleichtern, eine sich nach unten hin trichterförmig erweiternde Oeffnung auf.

Elektrischer Ofen. — Elektrizitäts-Aktiengesellschaft vormals Schuckert & Co. in Nürnberg. — D. R. P. 119541.

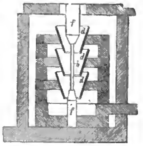


Fig. 153.

Zwischen die den Strom zu- und ableitenden Elektroden *f* sind trichterförmige Elektroden *d* eingeschaltet, die sowohl von jenen, wie von einander isoliert sind. Der verbrennbare Widerstand *h* dient zur Einleitung der Reaktion, indem er die um ihn liegende Beschickung zum Schmelzen bringt. Das nach unten sinkende Gut stellt sodann die leitende Verbindung zwischen den Endelektroden *f* und den trichterförmigen Elektroden *d* her. Es entstehen so mehrere hinter einander geschaltete und in einander übergehende Herde, in welchen die Reaktion des Schmelzgutes allmählich erfolgt.

Verfahren zur Darstellung von Soda und Pottasche mit Hülfe des elektrischen Stromes. — Gustav Schollmeyer in Dessau. — D. R. P. 121931.

Das Verfahren ist auf die Angabe gegründet, dass mit Salpeter behandelte Kohle die Eigenschaft hat, von ätzenden oder kohlensauren Alkalien gelöst zu werden (vgl. L. Wenghöffer, Lehrbuch der anorgan. reinen und techn. Chemie, I. Abt., S. 176).

Behandelt man derartig präparierte Kohle mit Aetznatron- oder Aetzkalilauge, und unterwirft man die erhaltene, braun gefärbte Lauge in der positiven Zelle der Elektrolyse, so wird jene Kohle zu Kohlensäure oxydiert und damit die Bildung von Alkalikarbonat bewirkt. Das gleiche Resultat erzielt man durch Verwendung von Kohlenelektroden, welche durch Behandlung mit Salpetersäure lösungsfähig geworden sind.

Der durch dieses Verfahren gegenüber den bekannten Verfahren der elektrolytischen Alkalikarbonat-Darstellung erzielte Vorteil soll darin bestehen, dass die besondere Kohlensäurestation gänzlich fortfällt.

Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Aetzkali und Chlor aus Chloralkalilösungen. — Henri Albert Cohu in Paris und Edmond Geisenberger in Chêne-Bourg, Schweiz. — D. R. P. 121932.

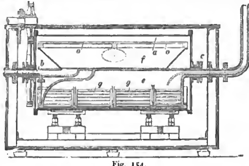


Fig. 154.

Die Elektrolyse wird unter einer derartig starken Abkühlung der Alkalichloridlösung, welche mit einer leichten und indifferenten Substanz wie Naphtha bedeckt sein kann, ausgeführt, dass das entstandene Aetzalkali sofort in fester Form ausgeschieden wird. Das feste Aetzalkali wird zum Zwecke, eine Vermischung des Aetzalkalis mit der Alkalichloridlösung und dem entwickelten Chlor zu verhindern, von der Lösung getrennt. Der zur Ausführung dieses Verfahrens dienende Apparat besteht aus einem in einem Kühlraum am zwei hohle Zapfen drehbaren, mit einem Kratzmesser *o* o. dgl. versehenen und als Kathode dienenden Cylinder *a*, in welchem zwei Gefässe *e f* angeordnet sind. Das eine, zur Aufnahme der Anode *g* dienende Gefäss *e* steht mit dem einen hohlen Zapfen *c* und das andere zur Aufnahme des Aetzalkalis dienende Gefäss *f* mit dem andren hohlen Zapfen *b* in Verbindung.

Galvanisches Element mit einer Kolenelektrode und einer diese cylinderförmig umgebenden Zinkelektrode. — Emil Rosendorff in Berlin und M. Loewner in Schöneberg. — D. R. P. 121933.

Der massive Schaft der Kohlenelektrode *c* ist, soweit er in den Elektrolyten hineinragt, gespalten. Durch den Spalt tritt das überstehende Ende der cylindrisch gebogenen Zinkelektrode *b* hindurch und wird durch Isolierstüke *d* in jenem festgehalten. Durch die Anordnung erhält nicht nur die Zink-, sondern auch

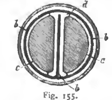


Fig. 155.

die Kohlenelektrode eine erhebliche Vergrösserung ihrer wirksamen Oberfläche.

Verfahren zur Herstellung von Batteriegefässen aus Pappe. — V. Ludvigsen in Kopenhagen. — D. R. P. 122268.

Das aus der Pappe hergestellte Batteriegefäss wird zunächst an der Aussenseite mit einem Asphaltanstrich versehen und sodann an der Innenseite mit Paraffin getränkt. Hierdurch wird erreicht, dass der Asphaltanstrich besser haftet. Die Innenseite kann nach dem Tränken mit Paraffin noch mit Ozokerit überzogen werden.

BÜCHER- UND ZEITSCHRIFTEN-ÜBERSICHT.

Wilhelmj, Dr. A. Das Deutsche Jahrhundert in Einzelschriften. XI. Geschichte der Chemie im XIX. Jahrhundert. Berlin 1901. Verlag von F. Schneider & Co. H. Klinsmann.

Der Stoff des vorliegenden Werkes enthält nicht eine chronologische Darstellung der Entwicklung der gesamten Chemie, sondern es ist jeder einzelne Zweig derselben für sich behandelt, und jeder einzelne bildet ein für sich abgeschlossenes Kapitel. Während der Verfasser in manchen dieser Kapitel wirklich wertvolles Material bietet, ist er in anderen Kapiteln aber nicht so glücklich in der Darstellung gewesen. So z. B. ist das wichtige Prinzip von der Erhaltung der Kraft auf sehr geringem Raum zusammengestellt, und ein Satz, wie »der erste (Robert Meyer), hat die philosophisch universelle Bedeutung des Gesetzes am deutlichsten herausgefühlt«, hätte über die Bedeutung Robert Meyers, der in mehreren Abhandlungen und Schriften auch eingehende Begründungen gab, nicht geschrieben werden dürfen. Sehen wir von derartigen Ungenauigkeiten ab, so kann das Buch für denjenigen Laien, der sich einen allgemeinen Ueberblick über die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert verschaffen will, immerhin als ein guter Führer gelten.

Ferraris, Galileo. Wissenschaftliche Grundlagen der Elektrotechnik, nach den Vorlesungen über Elektrotechnik, gehalten in dem R. Museo Industriale in Turin. Deutsch herausgegeben von Dr. Leo Finzi. Mit 161 Figuren im Text. Preis gebunden 12 M. Leipzig, Druck und Verlag von B. G. Teubner. 1901.

Unter den Physikern, die speziell auf dem Gebiete der Elektrizitätslehre, sowie der Elektrotechnik Hervorragendes geleistet haben, ragt der vor wenigen Jahren viel zu früh dahingeschiedene Verfasser vorliegenden Werkes in erster Linie hervor. Allen unseren Lesern sind seine grundlegenden Arbeiten aus dem Gebiete der Wechselströme wohl hinreichend bekannt, sowie das von ihm begründete magnetische Drehfeld, das für die ganze moderne Entwicklung der Drehstromsysteme grundlegend geworden ist. Wenn der Uebersetzer die von dem Verstorbenen gehaltenen Vorlesungen über Elektrotechnik in vorliegendem Werke deutsch herausgegeben hat, so müssen wir ihm dafür in höchstem Masse dankbar sein. Ist doch auf diese Weise dem deutschen Physiker und Elektrotechniker Gelegenheit gegeben, sich mit den epochemachenden Arbeiten Ferraris nicht nur vertraut zu machen, sondern auch sich auf einer Grundlage in dieses Gebiet einzuarbeiten, die der Verstorbene selbst geschaffen hat. Es sei noch erwähnt, dass die deutsche Bearbeitung dieser Vorlesung eine mustergiltige ist, und dass sich das Werk durch eine vorzügliche Ausstattung auszeichnet.

Blaschke, Paul. Wörterbuch der Elektrotechnik in drei Sprachen. Mit einem Vorwort von Dr. Nietbammer, Chefelektriker in Berlin. I. Teil Deutsch, Französisch, Englisch. Preis 5 M. Leipzig, Verlag von S. Hirzel. 1901.

Das Gebiet der Technik ist ein so grosses und umfangreiches geworden, dass die gewöhnlichen technischen Lexika für Spezialgebiete, wie die Elektrotechnik eines ist, nicht mehr erschöpfend genug gestaltet werden können. Jeder, der sich viel mit der fremdländischen elektrotechnischen Litteratur beschäftigt, wird diesen Mangel bereits empfunden haben und daher das Erscheinen des vorliegenden Spezial-Lexikons, von dem zunächst der erste Teil vorliegt, mit Freuden begrüssen. Durch eine Anzahl von Stichproben haben wir uns von der Brauchbarkeit des Werkes überzeugt und behalten uns vor, nach dem Erscheinen der beiden anderen Teile eingehender auf dasselbe zurückzukommen.

Thompson, Silvanus P., Direktor und Professor der Physik an der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London. **Mehrphasige elektrische Ströme und Wechselstrom-Motoren.** 2. Auflage übersetzt von K. Strecker und F. Vesper. Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und 15 Tafeln. Heft 1. Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp. 1902.

Das Werk erscheint in ca. 10 Heften à 2 M. Indem wir den Lesern hiermit Kenntnis von dem Erscheinen dieses Werkes geben, behalten wir uns vor, nach dem vollständigen Erscheinen eingehender auf dasselbe zurückzukommen.

Lecher, Prof. Dr. Ernst. Ueber die Entdeckung der elektrischen Wellen durch H. Hertz und die weitere Entwicklung dieses Gebietes. Vortrag, gehalten in der Hauptsitzung der Hamburger Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte am 23. September 1901. Preis 1,20 M. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth. 1901.

Nachdem die elektrischen Wellen uns durch die grundlegenden Arbeiten von Heinrich Hertz weiter erschlossen worden sind, und nachdem sie durch Markoni und andere einen so bedeutungsvollen Ausbau erfahren haben, wird dieser Vortrag, welcher seinerzeit tiefstes Interesse erregt hat, in der Buchausgabe nicht verfehlen, auch weiteren Kreisen einen Begriff von der Wichtigkeit der elektrischen Wellen für die moderne Technik zu geben.

Graetz, Dr. L., Professor an der Universität München. **Die Elektrizität und ihre Anwendungen.** Mit 522 Abbildungen. 9., vielfach vermehrte Auflage (Doppelauflage). Preis 7 M. Stuttgart. Verlag von J. Engelhorn. 1902.

Das vorliegende Werk ist in den weitesten Kreisen schon durch seine früheren Auflagen auf das vorteilhafteste bekannt geworden, und wir haben auf seine vielen Vorzüge bereits bei Besprechung früherer Auflagen in dieser Zeitschrift (II. 167, IV. 164, VI. 20, VI. 247) hingewiesen. Dass unsere Ansicht über dasselbe die richtige gewesen ist, beweist der ungeheure Beifall, den dasselbe gefunden hat, und die rasche Aufeinanderfolge der Auflagen selbst, sowie endlich der Umstand, dass der »Graetz«, wie er heutzutage kurzweg genannt wird, sich als Lese-, Studier- und Nachschlagebuch bereits überall Eingang verschafft hat. Es hiesse Eulen nach Athen tragen, wollte man über dieses ausgezeichnete und vorzüglich eingeführte Werk noch weitere Worte verlieren. Es sei deshalb nur auf das Erscheinen der neuen Auflage hiermit hingewiesen.

Thompson, Silvanus P., Direktor und Professor der Physik an der technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London. **Die dynamoelektrischen Maschinen.** Ein Handbuch für Studierende der Elektrotechnik. 6. Auflage nach C. Grawinkel's Uebersetzung, neu bearbeitet von K. Strecker und F. Vesper. 2. Teil mit 270 in den Text gedruckten Abbildungen und 10 grossen Figurentafeln. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1901. Preis 12 M.

Das rühmlichst bekannte Werk hat hier Bearbeiter gefunden, die jedem Elektrotechniker hinreichend bekannt sind, so dass sich bei dem Namen des Autors und bei denjenigen der Uebersetzer und Mitarbeiter jede weitere Empfehlung erübrigt.

Ostwald, Prof. Dr. W. Gedenkrede auf Robert Bunsen. Vortrag, gehalten auf der VIII. Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft zu Freiburg i. B. am 18. April 1901. Sonderabdruck aus Zeitschrift für Elektrochemie. Halle a. S. Druck und Verlag von Wilhelm Knapp. 1901.

Die Deutsche elektrochemische Gesellschaft ist — aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen sein möge — auf ihrer letzten Hauptversammlung der Frage näher getreten, sich Deutsche Bunsen-Gesellschaft zu nennen, obschon zwischen Bunsen und ihr einerseits und der exakten wissenschaftlichen Forschungsmethode Bunsens, sowie den Forschungsmethoden einiger ihrer leitenden Mitglieder andererseits ein Zusammenhang absolut nicht auffindbar ist — es müsste denn sein, dass Bunsen in seiner bekannten Liebenswürdigkeit nichts dagegen hatte, dass ihn die Gesellschaft zu ihrem Ehrenmitgliede ernannte. Um nun den Titel »Deutsche Bunsen-Gesellschaft« irgendwie zu rechtfertigen, hat der Verfasser vorliegender Broschüre auf dieser letzten Hauptversammlung der Deutschen elektrochemischen Gesellschaft eine Rede zu halten für notwendig befunden, die nunmehr gedruckt vor unseren Augen liegt. Anfang und Ende sind schwulstig gehalten, und die Mitte wird der Bedeutung Bunsens auf Grund von Thatsachen nicht hinreichend erschöpfend gerecht.

PATENT-ÜBERSICHT.

Zusammengestellt vom Patent- und Technischen Bureau *E. Dalchow*, Berlin NW., Marien-Strasse 17.

Deutsches Reich.

Patent-Anmeldungen.

Kl. 48a. P. 11616. Vorrichtung zum Galvanisieren kleiner Gegenstände. Ernst Paul, Aachen, Neupforte 23.

Kl. 21f. S. 14805. Leuchtkörper für elektrisches Glühlicht. Eberhard Sander, Berlin, Friedrichstr. 41.

Kl. 12i. S. 14972. In die Sockel der gewöhnlichen Glühlampen einsetzbarer Apparat zur Erzeugung von Ozon. William Arreius Swan und John Parker Morris, London.

Kl. 48a. D. 11394. Verfahren zum galvanischen Metallisieren von Geweben, Leder u. dergl. in ihrer ganzen Dicke. Konstantin Danilevsky, Stephan Toarchaninoff, Alexander Danilevsky und Vsevolo de Timnoff, Petersburg.

Kl. 21b. Z. 3039. Verfahren zur Herstellung von durch Einleiten von Sauerstoff oder Wasserstoff beständig regenerierbaren Elektroden. Otto Zopke, Berlin, Potsdamerstr. 41.

Kl. 21f. H. 24267. Verfahren zur Verbindung von Elektrolytglühkörpern mit den metallenen Zuleitungsdrähten. Marshall Wilfred Hanks, Pittsburgh.

Kl. 30f. M. 19986. Vorrichtung zur elektrotherapeutischen Behandlung. Eugen Konrad Müller, Zürich.

Kl. 40a. F. 13612. Verfahren zur elektrolytischen Metallgewinnung aus Erzen. Hans Albert Frasch, Hamilton, Canada.

Kl. 40a. J. 6030. Verfahren zur Gold- und Silbergewinnung durch Amalgamation; Zus. z. Anm. J. 6029. The International Metal Extraction Company, Denver.

Kl. 21d. T. 7264. Verfahren zur Herstellung von Lamellenkernen für elektrische Maschinen. Aron Nicolaus Thorin, Stockholm.

Kl. 21f. W. 17469. Vorrichtung zum Anheizen von Glühlampen mit Leitern zweiter Klasse durch einen elektrischen Heizkörper. Alexander Jay Wurts, Henry Noel Potter und Marshall Wilfred Hanks, Pittsburg.

Kl. 40a. G. 15318. Verfahren zur elektrolytischen Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblechabfällen und dergl. Charles Lyon Gelstharpe und Frederik Gelstharpe, Manchester.

Kl. 12l. C. 9590. Vorrichtung zum Auswaschen von elektrolytisch gewonnenem Alkaliamalgam. Poul la Cour, Askov, b. Vejen, Jütland.

Kl. 21b. B. 28268. Gasbatterie mit feuerflüssigem Elektrolyten. Oskar Britske, St. Petersburg.

Kl. 21g. S. 15447. Verfahren und Vorrichtung zum Betriebe von Röntgenröhren mit Wechselstrom. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Kl. 21b. F. 13771. Korkverschluss für galvanische Elemente. Erich Friese, Berlin, Neanderstr. 23.

Kl. 12i. A. 8004. Verfahren zur Elektrolyse von Salzlösungen mittels freifallender Quecksilberkathode. Otto Arlt, Görlitz, Salomonstr. 13.

Erteilungen.

Kl. 40a. 128486. Verfahren zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Kupfer aus unreinen Sulfatlösungen von Kupfererzen. Konstantin Jean Tissossa, Paris.

Kl. 40a. 128536. Vorrichtung zum elektrolytischen Entzinnen von Metallabfällen und dergl. mit Vorwärtsbewegung des zu behandelnden Abfallmetalles durch das elektrolytische Bad. Joseph Matthews, Kings Heath und William Davies, Selly Park.

Kl. 40a. 128537. Kathodenträger für elektrolytische Zwecke. Joseph Matthews, Kings Heat und William Davies, Selly Park.

Kl. 21f. 128676. Verfahren zur Herstellung von Magnesiaröhrchen mit einem Kohlenüberzug für elektrische Glühlampen. F. de Mare, Brüssel.

Kl. 21g. 128740. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Regulierung der Länge der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenspitze. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 21h. 128856. Thermosäule mit Kühlrohrleitung. L. S. Langville, New York.

Kl. 21b. 128974. Erregerflüssigkeit für elektrische Sammler. Titus von Michalowski, Krakau.

Kl. 21f. 128925. Glühkörper für elektrische Glühlampen. Dr. Alexander Just und Robert Falk, Wien.

Kl. 21g. 129023. Elektrolytischer Stromunterbrecher mit selbstthätiger Einstellung der Anode. Friedrich Dessauer, Aschaffenburg.

Kl. 12i. 129226. Verfahren und Apparat zur Darstellung von Carbid. Jules d'Orlowsky und Douschan de Vullteh, Paris.

Kl. 21f. 129113. Glühkörper. Carl Paulitchky, Wien.

Kl. 21h. 129282. Elektrischer Ofen mit beweglichen und hinter einander geschalteten Elektroden. Charles Albert Keller, St. Quen, Frankr.

Gebrauchsmuster.

Kl. 21b. 167249. Plattenförmige, mit Metallstreifen belegte Kohlen-Elektrode für galvanische Elemente. Wilhelm Erny, Halle a. S., Blücherstr. 10.

Kl. 21f. 167025. Aus Sparreflektor und Elektromagnet bestehende Einrichtung zum Beruhigen und Formen des Lichtbogens an Bogenlampen. Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Dr. Albert Neuburger, Berlin W. 62. Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35.
Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW.



Fabrik-Marke

FRANZ CLOUTH

RHEINISCHE GUMMI-WAAREN-FABRIK

mit beschränkter Haftung

CÖLN-NIPPES.

SPECIALITÄTEN:

Sämmtliche Artikel aus Weich- u. Hartgummi für die Elektrotechnik

als

Gummi-Schläuche aller Art, Isolirband u. s. w., Hartgummi-Platten, Stäbe, Röhren, Einführungstrichter und Façonstücke aller Art,

Hartgummi-Accumulatorenkasten

Gummi-Matten, Gummi-Treibriemen für Dynamos.

Sämmtliche Artikel aus Guttapercha, Asbest, Vulcanfiber u. s. w.

Vorzügliche Kohle-Schleifkontakte

G. Mankiewitz, Berlin N. 37.



Für transportable Accumulatoren.



Institut für Gewerbehygiene, Arbeiterwohlfahrt und Gewerbepolizeiwesen,

Berlin NW. 52.

Leiter:

Dr. Werner Heffter,

poliz. und berufsgenossenschaftl. Sachverständiger, Gewerbeanwalt und Inhaber eines technischen Bureaus und Geschäfts.

Unfallverhütung u. s. w.

Alle **Arbeiterschutz**-Einrichtungen! **Genehmigung** und **Feuersicherheit** gewerbl. Anlagen!

Technische und gewerbliche Gutachten und Ratschläge.

Lieferung von Fabrikbedarf (bez. Unfallschutzmittel u. s. w.)

Prospekte u. s. w. kostenfrei.

Dr. Moll & Palmer

Freyburg a. Unstrut — Berlin N. 39

Stationäre u. transportable Accumulatoren

für alle Zwecke und jede Leistung.

Preisliste und Kostenanschläge kostenfrei.

Verlag von M. Krayn, Berlin W. 35 — Gedruckt bei Imberg & Lefson in Berlin SW., Bernburger Str. 31.



